SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 159
N° DE SÉRIE : 95

THESE

présentée

devant L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIETES DE LA MATIERE

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Francis POCHAT

Contribution à l'étude des cétones α,α'-diéthyléniques polyhalogénées. Synthèse et propriétés de diénones et de triénones conjuguées renfermant un groupement CCl_2=CH-CO ou CCl_2=CCl-CO.

Soutenue le 3 juillet 1972 devant la Commission d'Examen

M. E. LEVAS — Président

M. J. TIROUFLET
M. R. CARRIÉ
M. R. DABARD — Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552708_0002

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 159
N° DE SÉRIE : 95

THESE

présentée

devant L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIETES DE LA MATIERE

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Francis POCHAT

Contribution à l'étude des cétones α,α'-diéthyléniques polyhalogénées. Synthèse et propriétés de diénones et de triénones conjuguées renfermant un groupement $CCl_2{=}CH\text{-}CO$ ou $CCl_2{=}CCl\text{-}CO$.

Soutenue le 3 juillet 1972 devant la Commission d'Examen

M. E. LEVAS	Président
M. J. TIROUFLET	Examinateurs
M. R. CARRIÉ	
M. R. DABARD	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R,
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J.C.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. LIEUTAUD M.
M. NEDELEC J.C.
M. VERJUS J.P.
M. TRILLING L.
M. KEANE M. (Professeur associé)
M. GILDELAMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J.Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST
M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P.Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M.A.

Chimie

M. VENE J.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.
M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. TALLEC A.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)
M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
Melle GOAS G.
Mme LEMOINE C.
M. TOUFFAIT

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.
M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur E. LEVAS

Respectueux hommage de ma profonde gratitude

A la mémoire de ma mère et du petit Olivier

A mon père

A ma femme

AVANT-PROPOS

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Organique C de l'U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière de l'Université de Rennes, sous la direction de Monsieur le Professeur E. LEVAS.

J'exprime à mon Maître ma profonde gratitude pour la bienveillante attention dont il m'a constamment entouré, les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer, et son enthousiasme de chercheur qu'il a su me faire partager. Qu'il recoive l'hommage de ma très vive reconnaissance pour la formation qu'il m'a donnée.

Je prie Madame LEVAS, Chargée de recherches au C.N.R.S., de bien vouloir agréer l'expression de mes remerciements les plus sincères pour sa précieuse collaboration notamment dans le domaine bibliographique.

Que Monsieur le Professeur J. TIROUFLET, Professeur à l'Université de Dijon, qui, malgré ses nombreuses charges, a accepté de participer au Jury, veuille bien agréer l'hommage de mon profond respect et de ma sincère reconnaissance.

Que Messieurs les Professeurs R. CARRIE et R. DABARD veuillent bien trouver ici l'expression de mes remerciements pour l'accueil bienveillant qu'ils m'ont toujours réservé.

Je tiens également à remercier pour les service qu'ils m'ont rendus tous mes camarades de laboratoire, Messieurs GORGUES, LE COQ, LE CORRE et RAULET et à exprimer ma sympathie au personnel technique et en particulier à Madame LOUESDON et à Monsieur HERCOUET.

Enfin que toutes les personnes qui, directement ou indirectement m'ont aidé dans la réalisation de ce travail, en particulier Monsieur A. ROBERT, soient remerciées.

I N T R O D U C T I O N

Les aldéhydes et les cétones α-éthyléniques polyhalogénés du type $CX_2=CH-CO-R$ et $CX_2=CX-CO-R$ ont suscité un assez grand nombre de recherches qui ont été résumées dans un article bibliographique (1) ; par contre, un nombre beaucoup plus restreint de travaux ont été consacrés aux dérivés polyhalogénés des divinylcétones susceptibles cependant de constituer comme les précédents, une matière première intéressante pour la synthèse organique.

Selon le nombre (2 à 6) et la position (en α ou β du CO) des halogènes, on peut, sans tenir compte des isoméries géométriques éventuelles, distinguer 18 types d'halogénodivinylcétones : on ne trouve en fait décrites dans la littérature que quelques cétones α,α' ou β,β'-dihalogénées et une seule cétone possédant plusieurs halogènes sur la double liaison, l'hexachloropentadiénone $CCl_2=CCl-CO-CCl=CCl_2$ préparée par Roedig et Becker (2) par action de l'aluminium sur la perchloropentanone :

$$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3 \xrightarrow[93\ \%]{Cl_2} CCl_3-CCl_2-CO-CCl_2-CCl_3$$

$$\xrightarrow[\text{pendant 30 h}]{Al + \text{traces } AlCl_3} \begin{cases} CCl_2=CCl-CO-CCl=CCl_2 & (58\ \%) \\ + \ CCl_2=CCl-CO-CCl_2-CCl_3 & (26\ \%) \end{cases}$$

Nous avons par suite cherché à élargir ce domaine de recherches en étudiant la préparation et quelques propriétés de cétones polyinsaturées conjuguées renfermant un groupement $CCl_2=CH-CO$ ou $CCl_2=CCl-CO$ et en particulier les pentadiénones-3 (1) et (2), les heptatriénones-3 (3) et (4) et l'heptadiénynone-3 (5) (X=H ou Cl ; R=H ou CH_3) :

$CCl_2=CX-CO-CH=CCl_2$ 1

$CCl_2=CX-CO-CR=CH-C_6H_5$ 2

$CCl_2=CX-CO-CR=CH-CX=CCl_2$ 3

$CCl_2=CH-CO-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ 4

$CCl_2=CH-CO-CH=CH-C\equiv C-C_6H_5$ 5

L'étude des propriétés de ces composés nous a conduit en particulier :

1°) à mettre au point une méthode de préparation des β-cétoesters $CCl_2=CX-CO-CH_2-CO_2Et$ et $CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH_2-CO_2Et$ et des énones polyhalogénées (6) à (10).

$CCl_2=CCl-CO-CH_3$ (6)

$CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH_3$ (7)

$CCl_2=CH-CH=CH-CH=CH-CO-C_6H_5$ (8)

$CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CH-CH=CCl_2$ (9)

$CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CH-CCl=CCl_2$ (10)

2°) à faire une étude approfondie de la transposition allylique des systèmes diéniques polyhalogénés du type $CCl_2=CX-CHA-CH=CCl_2$ (A=OH, Cl ou Br).

3°) à étudier les produits de leur photodimérisation.

Une partie de travail a fait l'objet de notes préliminaires aux *Comptes rendus* (3).

CHAPITRE I

SYNTHESE ET PROPRIETES GENERALES DES PENTADIENONES-3 ET DES HEPTATRIENONES-3 POLYCHLOREES

Pour créer l'enchainement $CCl_2=CX-CO-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-$ (X=H ou Cl), nous avons choisi comme matière première des composés (aldéhydes, cétones ou halogénures d'acide) comportant déjà un groupement $CCl_2=CX-CO$: il existe en effet deux méthodes générales d'accès aux composés de ce type.

L'une, mise au point par HEILBRON, JONES et JULIA (4), conduit à partir du chlorure de vinylidène aux cétones dichlorovinylées :

$$R-COCl + CH_2=CCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} R-CO-CH=CCl_2 \ ;$$

L'autre découle des travaux de M. et E. LEVAS (5) et permet la préparation à partir d'un éther vinylique des di et trihalogénoacroléines et des halogénures d'acide correspondants :

$$CCl_4 + CH_2=CH-OBu \longrightarrow CCl_3-CH_2-CHCl-OBu$$
$$\longrightarrow CCl_2=CH-CHCl-OBu \longrightarrow CCl_2=CH-CHO.$$

$$CCl_2=CH-CHCl-OBu \xrightarrow{Cl_2} CCl_3-CHCl-CHCl-OBu$$
$$\longrightarrow CCl_2=CCl-CHO.$$

$$CCl_2=CX-CHO \xrightarrow{Br_2(UV)} CCl_2=CX-COBr$$
$$\xrightarrow{H_2O \text{ puis } SOCl_2} CCl_2=CX-COCl.$$

L'action des bromures $CCl_2=CX-COBr$ sur les alcoylmalonates de tétrahydropyrannyle permet éventuellement d'accéder aux cétones di et trihalogénovinylées $CCl_2=CH-CO-R$, $CCl_2=CCl-CO-R$ et $CCl_2=CBr-CO-R$ (6).

I - PREPARATION DES TETRA ET PENTACHLOROPENTADIENONES

$CCl_2=CH-CO-CH=CCl_2$ et $CCl_2=CCl-CO-CH=CCl_2$.

Nous avons généralisé la méthode de synthèse des dichlorovinylcétones :

$$CCl_2=CX-COCl + CCl_2=CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} CCl_2=CX-CO-CH_2-CCl_3$$
$$\xrightarrow{NEt_3} CCl_2=CX-CO-CH=CCl_2 ;$$

La mise au point de ces préparations a nécessité une assez longue étude systématique, les températures optimales de condensation étant assez différentes pour les deux chlorures d'acide : - 7 à - 10° pour X=H, 40 à 45° pour X=Cl, les

rendements en cétones (par rapport aux chlorures d'acide) étant respectivement de 69-75 et 45-48 % ; la condensation est menée au sein de CS_2 ou CH_2Cl_2 et la déchlorhydratation réalisée sans isolement du produit d'addition intermédiaire.

Dans nos premiers essais, nous avions utilisé les bromures d'acide préparés très facilement par action du brome en présence de lumière U.V. sur la di- et la trichloracroléine (7), mais ce remplacement est à déconseiller, les cétones ainsi préparées renfermant une petite quantité d'impureté bromée difficilement séparable, résultant très probablement de la réaction parasite b :

$$CCl_2=CX-CO-CH_2-CCl_2Br \begin{cases} \xrightarrow{a} CCl_2=CX-CO-CH=CCl_2 + HBr \\ \xrightarrow{b} CCl_2=CX-CO-CH=CClBr + HCl \end{cases}$$

Le mode opératoire d'isolement des cétones résultant de l'action sur $CCl_2=CH_2$ d'un chlorure d'acide saturé, c'est-à-dire l'entrainement à la vapeur du mélange réactionnel, reste utilisable dans le cas de $CCl_2=CH-COBr$, le dérivé d'addition $CCl_2=CH-CO-CH_2-CCl_2Br$ se décomposant facilement en cétone tétrachlorée solide ; par contre, le dérivé pentachloré correspondant $CCl_2=CH-CO-CH_2-CCl_3$ est beaucoup plus stable : on obtient par entrainement un liquide qui ne cristallise que progressivement (parfois au bout d'une semaine) en libérant de l'acide chlorhydrique et il est nécessaire dans ce cas d'accélérer la déchlorhydratation par addition de triéthylamine. Cette addition d'amine n'est pas absolument indispensable dans le cas de $CCl_2=CCl-CO-CH_2-CCl_3$ mais elle permet cependant d'éviter l'entrainement à la vapeur et d'accroître le rendement en cétone pentachlorée.

Notons pour terminer que récemment Mme M. LEVAS (8) a pu étendre la généralisation de cette méthode à la préparation d'halogénodiénones renfermant une fonction ester en utilisant le chlorure de chlorofumaryle :

$$COCl-CH=CCl-COCl + CH_2=CCl_2 \longrightarrow CCl_3-CH_2-CO-CH=CCl-COCl$$

$$\xrightarrow{NEt_3} CCl_2=CH-CO-CH=CCl-COCl \xrightarrow{MeOH} CCl_2=CH-CO-CH=CCl-CO_2Me.$$

II - PREPARATION DES CETONES

$CCl_2=CH-CO-CH=CH-R$ et $CCl_2=CH-CO-C(CH_3)=CH-R$

La voie la plus classique était la condensation aldolique d'un aldéhyde avec une dichlorovinylcétone $CCl_2=CH-CO-Me$ ou $CCl_2=CH-CO-Et$, l'utilisation d'un aldéhyde éthylénique ou acétylénique permettant l'accès à des cétones renfermant trois insaturations (dont deux groupements halogénovinyles si l'on met en oeuvre

une halogénoacroléine). Toutefois, la fragilité en milieu basique des halogénovinylcétones imposait *a priori* pour la condensation l'utilisation d'un catalyseur acide : l'acide chlorhydrique gazeux classiquement utilisé dans ce cas donnant des résultats irréguliers selon l'aldéhyde mis en jeu (rdt de 61 % avec l'aldéhyde benzoïque, nul avec la trichloracroléine par exemple), nous avons utilisé avec succès l'acide p-toluène-sulfonique. Notons que d'après une importante et récente monographie qui rassemble plus de 2.000 travaux sur l'aldolisation (9), ce catalyseur n'avait pratiquement jamais été utilisé lors des condensations d'aldéhydes et de cétones.*

Nous avons surtout cherché à obtenir des cétones de types variés en mettant en oeuvre les aldéhydes benzoïque, cinnamique et phénylpropiolique, deux halogénoacroléines et le chloral. Seul ce dernier aldéhyde ne nous a pas permis d'obtenir le résultat escompté. Le tableau I résume les rendements (*en produits recristallisés*) obtenus en chauffant pendant plusieurs heures à 70-80° et en l'absence de solvant un mélange de 1 mole de CCl_2=CH-CO-CH_3 ou de CCl_2=CH-CO-Et, 1,1 mole d'aldéhyde et 0,1 mole d'acide sulfonique.

TABLEAU I

aldéhyde	cétone obtenue	Rdt %
C_6H_5-CHO	C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CCl_2	63
"	C_6H_5-CH=C(CH_3)-CO-CH=CCl_2	53
C_6H_5-CH=CH-CHO	C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2	70
CCl_2=CH-CHO	CCl_2=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2	61
"	CCl_2=CH-CH=C(CH_3)-CO-CH=CCl_2	63
CCl_2=CCl-CHO	CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CCl_2	44
C_6H_5-C≡C-CHO	C_6H_5-C≡C-CH=CH-CO-CH=CCl_2	42

*Quelques références signalent son emploi pour la cyclisation de dialdéhydes ou de dicétones (10).

III - PREPARATION DES CETONES CCl_2=CCl-CO-CH=CH-R

Préparées comme les précédentes en condensant un aldéhyde avec la trichlorovinylcétone CCl_2=CCl-CO-Me, ce dernier composé pouvant être obtenu, comme nous le montrerons dans un autre chapitre, par dégradation de la cétone CCl_2=CCl-CO-CH=CCl_2. Nous avons ainsi obtenu les dérivés R=C_6H_5 et CCl_2=CCl avec des rendements respectifs de 68 et 33 % (après recristallisation).

IV - PROPRIETES GENERALES

Les cétones sont des liquides ou des solides jaunes dont on peut préparer facilement les dinitro-2,4 phénylhydrazones lorsqu'elles renferment un groupement CCl_2=CH-CO ; comme celà avait déjà été noté pour plusieurs cétones monoéthyléniques (6), le type de dérivé n'est pas obtenu dans le cas des cétones renfermant un groupement CCl_2=CCl-CO. Leur structure a été vérifiée par IR et RMN (voir tableau III et partie expérimentale) ; les groupements CH=CH ont la configuration *trans* ; les spectres IR des solutions dans CCl_4 mettent très souvent en évidence deux bandes C=O dues très probablement à des isomères de conformation ; la fréquence de vibration des groupements CH=CCl_2 ou CCl=CCl_2 (bandes très fortes) est comme attendu très diminuée par la conjugaison et la présence des chlores.

TABLEAU II

	F	Eb	2,4-DNP(*)
1 - CCl_2=CH-CO-CH=CCl_2	46-47°	92-92°5/3,3	134-135°(EtOH)
2 - CCl_2=CH-CO-CCl=CCl_2(**)		102-103°/3,2	118,5-121°dec(EtOH)
3 - C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CCl_2	50-51°		217-218°5 (C_6H_6)
4 - C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2	80-81°		237-239° (C_6H_6)
5 - CCl_2=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2	53-54°		207-209° (C_6H_6)
6 - CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CCl_2	63,5-64°5		171-172° (AcOH)
7 - C_6H_5-C≡C-CH=CH-CO-CH=CCl_2	84-86°		194-196° (AcOH)
8 - C_6H_5-CH=CH-CO-CCl=CCl_2	47-48°	114-115°/0,1	
9 - CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CCl=CCl_2	41,5-42°5	110-115°/0,25	
10 - C_6H_5-CH=C(CH_3)-CO-CH=CCl_2(***)		117-118°/0,2	186-187° (AcOH)
11 - CCl_2=CH-CH=C(CH_3)-CO-CH=CCl_2	33,5-35°		166-167° (AcOH)

(*) F des dinitro-2,4 phénylhydrazones et solvant de recristallisation.

(**) $n_D^{20,5}$= 1,5737 ; $d_4^{20,5}$= 1,6558

(***) $n_D^{23,6}$= 1,6183 ; $d_4^{23,6}$= 1,2488

TABLEAU III

Spectres IR (solutions dans CCl_4 ; ν en cm^{-1}) et analyses

Cétones		ν_{CO}	$\nu_{C=C}$ *	Cl % Th.	Cl % Tr.
1 - CCl_2=CH-CO-CH=CCl_2	$C_5H_2Cl_4O$	1662 1693	1564	64,54	64,15
2 - CCl_2=CH-CO-CCl=CCl_2	C_5HCl_5O	1685	1564	69,74	69,31
3 - C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CCl_2	$C_{11}H_8Cl_2O$	1660 1680	1576 1608	31,28	31,07
4 - C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2	$C_{13}H_{10}Cl_2O$	1654 1672	1566 1586 1618	28,06	27,73
5 - CCl_2=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2	$C_7H_4Cl_4O$	1659 1678	1566 1596 1614	57,72	57,48
6 - CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CCl_2	$C_7H_3Cl_5O$	1664 1679	1533 1566 1594	63,28	62,73
7** C_6H_5-C≡C-CH=CH-CO-CH=CCl_2	$C_{13}H_8Cl_2O$	1660 1676	1567 1584 1599	28,29	28,08
8 - C_6H_5-CH=CH-CO-CCl=CCl_2	$C_{11}H_7Cl_3O$	1663	1576 1605	40,72	40,44
9 - CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CCl=CCl_2	$C_7H_2Cl_6O$	1676	1533 1591	67,62	67,22
10 - C_6H_5-CH=C(CH_3)-CO-CH=CCl_2	$C_{12}H_{10}Cl_2O$	1658	1569 1624	29,46	29,07
11 - CCl_2=CH-CH=C(CH_3)-CO-CH=CCl_2	$C_8H_6Cl_4O$	1663	1565 1595 1614	54,61	53,95

(*) Les bandes les plus fortes sont soulignées.

(**) $\nu_{C\equiv C}$=2193

Nous avons rassemblé pour comparaison dans le tableau IV les caractéristiques IR de quelques autres cétones ou aldéhydes polyhalogénovinylés préparés au cours de ce travail.

TABLEAU IV

	ν_{CO}	$\nu_{C=C}$
CCl_2=CH-CHO	1686	1584
CCl_2=CCl-CHO	1700	1548
CCl_2=CH-CO-CH_3	1675-1706	1570
CCl_2=CH-CO-Et	1676-1707	1570
CCl_2=CCl-CO-CH_3	1710	1528
CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH_3	1680-1697	1535-1596

Afin de tester les possibilités réactionnelles de ces composés, nous en avons étudié quelques transformations sans étendre dans chaque cas l'étude à toute la série.

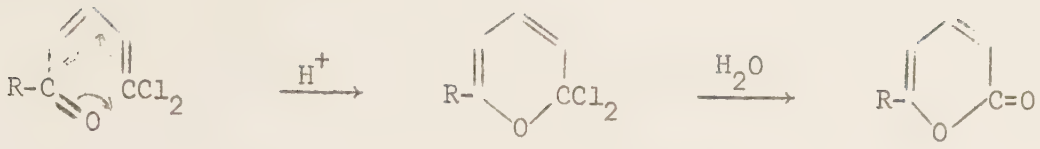
1° - Action de la soude. Le chauffage dans un tube à essais d'une petite quantité des cétones renfermant un groupe CO-CH=CCl_2 avec une solution concentrée de soude donne lieu comme dans le cas de la β,β-dichloracroléine (11) à un dégagement de chloracétylène qui s'enflamme spontanément avec explosion et dépôt de noir de fumée.

$$R\text{-}CO\text{-}CH{=}CCl_2 \xrightarrow{OH^-} R\text{-}CO\text{-}C{\equiv}CCl \xrightarrow{OH^-} R\text{-}CO_2^- + CH{\equiv}CCl$$

Ce test caractéristique a pu être vérifié avec de nombreuses autres dichlorovinylcétones préparées au laboratoire ; il est négatif dans le cas d'un groupement CO-CCl=CCl_2.

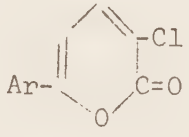
2° - Réduction en alcool, déshalogénation par EtONa et photodimérisation. Ces réactions seront étudiées en détail dans les chapitres suivants.

3° - Hydrolyse des tétra, penta et hexachloroheptatriènones 5, 6 et 9. La cyclisation en milieu acide (chauffage avec un mélange acide acétique-HCl ou H_3PO_4) des cétones dichlorées du type R-CO-CH=CH-CH=CCl_2 généralement préparées à partir de la β,β-dichloroacroléine, mène avec de bons rendements à des dérivés de l'α-pyrone (12-13) :



La cyclisation semble plus difficile lorsque le groupement $CCl_2=CH$ est remplacé par un groupement $CCl_2=CCl$, LE CORRE et LEVAS (14) ont montré que l'hydrolyse acide de l'alcool $CCl_2=CCl-CHOH-C\equiv C-C_6H_5$ qui mène d'abord à une cétone (Rdt 91 % après 15 mn de chauffage) ne donne la chloro-3 pyrone de cyclisation qu'avec un rendement de 42 % après 17 heures d'ébullition.

$$CCl_2=CCl-CHOH-C\equiv C-Ar \longrightarrow CCl_2=CCl-CH=CH-CO-C_6H_5$$



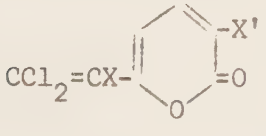
Il nous a semblé intéressant de confirmer cette différence de réactivité des groupements $CCl_2=CH$ et $CCl_2=CCl$ en étudiant comparativement l'hydrolyse des trois cétones.

$CCl_2=CH-CO-CH=CH-CH=CCl_2$ 5

$CCl_2=CH-CO-CH=CH-CCl=CCl_2$ 6

$CCl_2=CCl-CO-CH=CH-CCl=CCl_2$ 9

La cétone 5 mène, après chauffage pendant 19 h avec un mélange d'acides chlorhydrique et acétique, à la (dichlorovinyl)-6 pyrone-2 12 attendue avec un rendement de 68 %. Dans les mêmes conditions, la cétone 9 ne donne la pyrone 13 qu'avec un rendement de 13 %, la majeure partie de la cétone restant inaltérée.



12 X=X'=H

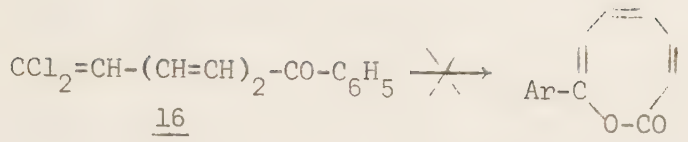
13 X=X'=Cl

14 X=H,X'=Cl

$CH_3-CO-CH=CH-CCl=CCl_2$ 15

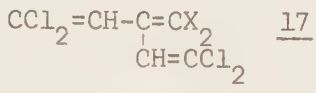
Dans le cas de la cétone 6, l'hydrolyse porte surtout sur le groupement $CCl_2=CH$ en α du CO et l'on observe, à côté de la formation d'une faible quantité de pyrone 14 (Rdt 16 %), une réaction de dégradation menant à la cétone éthylénique 15 de configuration *trans*, liquide jaune facilement identifié par ses spectres IR et RMN (rdt 25 à 58 % selon les essais).

Signalons que nous avons accessoirement étudié le comportement dans les mêmes conditions d'hydrolyse de la cétone triénique 16 que nous décrirons dans un autre chapitre : comme prévu, ce composé reste inaltéré, le cycle de la lactone triénique susceptible de se former n'ayant pas de caractère aromatique.



16

4° - Action des -P-ylures halogénés $(C_6H_5)_3P=CX_2$. Dans le cadre d'une autre recherche effectuée au laboratoire, nous avons étudié la préparation des polyènes hexahalogénés 17 par action sur $CCl_2=CH-CO-CH=CCl_2$, d'une solution de $P(C_6H_5)_3$ dans CCl_4 ou d'une solution de $P(C_6H_5)_3$ et de CBr_4 dans CH_2Cl_2.



17

Comme dans le cas de polyhalogénoacroléines étudié par RAULET (15), seule l'action de $P(C_6H_5)_3$ + CBr_4 mène au triène attendu (Rdt 54 %) ; avec $P(C_6H_5)_3$ + CCl_4, précipitation rapide à température ordinaire d'un solide orange, très hygroscopique, brunissant à chaud, résultant probablement de l'action de la phosphine sur les halogènes en β du CO.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les principales caractéristiques des spectres IR des cétones, leur analyses et les points de fusion des dinitro-2,4 phénylhydrazones ont été rassemblés dans les tableaux II et III.

Spectres de RMN : déplacements chimiques δ en ppm par rapport au TMS ; appareil Varian A-60A.

Tétrachloro-1,1,5,5 pentadiénone-3

$CCl_2=CH-CO-CH=CCl_2$

A 55,4 g de chlorure $CCl_2=CH-COCl$ (0,347 mole) maintenu vers -10°, on ajoute sous bonne agitation par petites portions 46,4 g de $AlCl_3$ (0,347 mole) finement pulvérisé, puis en 1 h 30 mn environ 50,8 g de $CH_2=CCl_2$ (0,524 mole). Au cours de cette addition le mélange devient pâteux et l'on ajoute (au bout de 45 mn environ) 60 cc de CS_2 préalablement refroidi à -5°. Après addition de $CH_2=CCl_2$, on maintient l'agitation 30 mn, puis verse l'épais liquide brun rougeâtre sur de la glace pilée. Après décantation, extraction par CCl_4 et lavage, on ajoute au condensat dissous dans environ 500 cc de CCl_4 et refroidi vers -5°, 35 g (0,347 mole) de triéthylamine. Le précipité de chlorhydrate qui se forme immédiatement est filtré et lavé à l'aide de CCl_4 qu'on joint au filtrat. Après avoir agité la solution avec HCl N puis de l'eau, le solvant est éliminé par distillation et le résidu entraîné à la vapeur d'eau. La cétone entraînée, dissoute dans l'éther, est agitée avec une solution de $NaHCO_3$ saturée pour éliminer l'acide dichloracrylique éventuellement présent. La cétone obtenue par évaporation de la solution éthérée est recristallisée dans 50 cc environ de HCO_2H. Rdt : 69 à 75 % ; solide jaune F = 45-46°5.

Spectres de RMN dans CCl_4 : δ = 6,80.

Pentachloro-1,1,2,5,5 pentadiénone-3

$CCl_2=CCl-CO-CH=CCl_2$

A une suspension bien agitée de 12 g de $AlCl_3$ (0,09 mole) finement pulvérisé dans 17,5 g de chlorure $CCl_2=CCl-COCl$, on ajoute 35 cc de CH_2Cl_2, puis goutte à goutte une solution de 17,5 g de $CH_2=CCl_2$ (0,18 mole) dans 13,5 cc de CH_2Cl_2.

Après l'addition qui dure une dizaine de minutes, le mélange noirâtre est agité 10 mn à température ambiante puis pendant 1 heure à 40-45°. Après décomposition par de la glace pilée, décantation, extraction au CH_2Cl_2 et lavage à

l'eau légèrement chlorhydrique, on ajoute en refroidissant sous un courant d'eau 7,3 g de triéthylamine (0,072 mole). On agite successivement avec de l'eau pour dissoudre le précipité de chlorhydrate, une solution de $KHCO_3$ à 10 % pour éliminer l'acide trichloracrylique éventuellement présent et enfin de l'acide chlorhydrique à 10 % puis distille.

Rdt 45 à 48 % en cétone jaune intense $Eb_{1,3}$= 79-81°5.

L'acide extrait de la fraction bicarbonatée correspond à 6 % environ du chlorure de départ.

Spectre de RMN dans CCl_4 : δ = 7,04.

Cétones R-CH=CH-CO-CH=CCl_2

Dans tous les cas, on chauffe pendant plusieurs heures à 70-80°, un mélange de 6 g de CCl_2=CH-CO-CH_3 (0,043 mole), 0,047 mole d'aldéhyde R-CHO (soit un excès de 10 %) et 0,744 g (0,0043 mole) d'acide *p*-toluènesulfonique. En début d'opération, ce mélange est agité pendant quelques minutes jusqu'à dissolution de l'acide.

Après condensation, le mélange dont la coloration varie de l'orangé au brun selon les cas et renferme des gouttelettes d'eau, est traité par l'eau puis extrait à l'éther. Après séchage sur Na_2SO_4 de la solution éthérée et évaporation du solvant, la cétone brute est, soit recristallisée directement (cas de R = C_6H_5 et CCl_2=CCl), soit dans les autres cas purifiée avant recristallisation par un traitement à l'hexane : une ébullition avec ce solvant, suivie d'une filtration, permet en effet d'éliminer sous forme d'un insoluble brun la majeure partie des impuretés.

1° - Dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3 C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CCl_2.

Aldéhyde benzoïque : 5 g ; chauffage 4 h 30 à 80°.

Cétone brute : 9,4 g qu'on recristallise dans 14 cm^3 de méthanol (refroidissement à - 20°).

Rendement après recristallisation : 6,2 g (63 %) ; solide jaune d'or, F = 49-50°5 (F = 50-51° après une nouvelle recristallisation).

Cette cétone peut être également préparée en remplaçant l'acide sulfonique par HCl : on fait barboter un courant de HCl sec pendant 15 mn dans le mélange de C_6H_5-CHO et de cétone (la température s'élève de 23 à 38°) avant de chauffer l'ensemble à 80°. La quantité de HCl mis en jeu est d'environ 0,03 mole. Rdt 61 %.

Spectre de RMN dans CCl_4 : superposition partielle des systèmes aromatiques et CH=CH *trans* (J = 16 cps) ; $CH=CCl_2$: δ = 6,83.

2° - *Dichloro-1,1 phényl-7 heptatriène-1,4,6 one-3* C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2.

Aldéhyde cinnamique : 6,3 g ; chauffage 7 h à 70°.

Cétone brute : 11,3 g que l'on traite par 130 cm^3 d'hexane puis recristallise dans un mélange de 100 cm^3 de méthanol et 10 cm^3 d'eau.

Rendement après recristallisation : 7,6 g (70 %), cristaux pulvérulents jaune d'or F = 79-81° (F = 80-81° après une nouvelle recristallisation).

Spectre de RMN dans CCl_4 : on peut identifier le singulet de $CH=CCl_2$ (δ = 6,72) et le doublet du proton en 4 le moins déblindé (J = 15 cps).

3° - *Dichloro-1,1 phényl-7 heptadiène-1,4 yne-6 one-3* C_6H_5-C≡C-CH=CH-CO-CH=CCl_2.

Aldéhyde phénylpropargylique : 6,2 g ; chauffage 6 h à 70°.

Cétone brute : 11,9 g que l'on traite par 160 cm^3 d'hexane puis recristallise dans 35 cm^3 de méthanol.

Rendement après recristallisation : 4,5 g (42 %), solide jaune ocre, F = 81-85° (après une nouvelle recristallisation F = 84-86°, jaune pâle).

Spectre de RMN dans CCl_4 : système AB avec δ_{H_4} = 6,67 et δ_{H_5} = 6,93, J = 15,9 cps ; $CH=CCl_2$: δ = 6,72.

4° - *Tétrachloro-1,1,7,7 heptatriène-1,4,6 one-3* CCl_2=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2.

Dichloroacroléine : 5,9 g ; chauffage 8 h à 70°.

Cétone brute : 10,8 g que l'on traite par 100 cm^3 d'hexane puis recristallise dans 20 cm^3 de méthanol (refroidissement à - 20°).

Rendement après recristallisation : 6,5 g (61 %), solide jaune d'or, F = 51-53°5 que l'on purifie en filtrant sa solution dans un mélange éther 15 % - pentane 85 % sur une couche de 3 cm d'acide silicique imprégné du même mélange, puis recristallise dans 18 cm^3 de méthanol renfermant 10 % d'eau ; rdt après cette purification : 5,35 g, F = 53-53°75.

Spectre de RMN dans CCl_4 : système AMX avec J_{AX} = 0, $J_{CH=CH}$ = 15,3 cps et J_{CH-CH} = 11 cps ; $CO-CH=CCl_2$: δ = 6,72.

5° - *Pentachloro-1,1,6,7,7 heptatriène-1,4,6 one-3* CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CCl_2.

Trichloroacroléine : 7,6 g ; chauffage 9 h à 75°.

Cétone brute : 11 g d'une huile qu'on fait cristalliser en refroidissant à - 20° sa solution dans 30 cm^3 de méthanol.

Rendement après recristallisation : 5,3 g (44 %), solide jaune d'or, F = 61,5-63°5 (F = 63,5-64°5 après une nouvelle recristallisation).

Spectre de RMN dans CCl_4 : système AB (J = 15 cps) ; la comparaison avec le spectre de CCl_2=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2 permet de vérifier (16) que le proton en 4 est bien moins déblindé que le proton en 5 (δ_{H_4} = 6,76, δ_{H_5} = 7,71) ; $CH=CCl_2$ δ = 6,82.

Remarque. Le rendement relativement faible provient comme le montrent les spectres de RMN d'une transformation incomplète du mélange réactionnel après 9 h de chauffage. On peut accroître le rendement en cétone brute en prolongeant le chauffage mais dans ce cas la cétone obtenue est souillée par une impureté qui la colore en brun-clair et il est impossible d'obtenir, même après plusieurs recristallisations,un composé à point de fusion non étalé.

Cétones $R-CH=C(CH_3)-CO-CH=CCl_2$

Même mode opératoire que celui utilisé pour les cétones précédentes en remplaçant la méthyldichlorovinylcétone par $CCl_2=CH-CO-C_2H_5$ (6,6 g ; 0,043 mole).

1° - Dichloro-1,1 méthyl-4 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3 $CCl_2=CH-CO-C(CH_3)=CH-C_6H_5$.

Aldéhyde benzoïque : 5 g ; chauffage 6 h 45 à 75°.

La cétone est isolée par distillation : liquide jaune, $Eb_{0,2}$=117-118°, 5,53 g (53 %).

Spectre de RMN dans CCl_4 : le signal du proton en 5 se confond avec le massif aromatique ; $CH=CCl_2$: δ=7,03 ; CH_3 : doublet δ= 2,04, ^4J=1,4 cps.

2° - Tétrachloro-1,1,7,7 méthyl-4 heptatriène-1,4,6 one-3 $CCl_2=CH-CO-C(CH_3)=CH-CH=CCl_2$.

Dichloracroléine : 5,9 g ; chauffage 4 h 45 à 70°.

La cétone brute est recristallisée dans 20 cm^3 de méthanol (refroidissement à -20°), Rdt : 7,05 g (63 %) ; aiguilles jaune d'or F = 32,5-34°5 (F = 33,5-35° après nouvelle recristallisation).

Spectre de RMN dans CCl_4 : couplages =CH-CH= (^3J=11 cps) et $CH_3-C=CH$ (^4J=1,2 cps) ; $CH=CCl_2$: δ=6,93 ; CH_3 δ=1,93.

Cétones R-CH=CH-CO-CCl=CCl_2

1° - Trichloro-1,1,2 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3 CCl_2=CCl-CO-CH=CH-C_6H_5.

Chauffage pendant 24 h à 85° d'un mélange de 6 g CCl_2=CCl-CO-CH_3 (0,035 mole), 5,1 g C_6H_5-CHO (0,048 mole) et 1,80 g d'acide *p*-toluènesulfonique (0,01 mole). Après traitement par l'eau et extraction par l'éther, on isole par distillation 6,15 g (68 %) d'un liquide jaune d'or, $Eb_{0,1}$ = 114-115° qu'on recristallise après solidification dans 16 cm^3 de méthanol (refroidissement à - 20°): 5,2 g, aiguilles blanc légèrement jaunâtre, F = 47-48°.

Spectre de RMN dans CCl_4 : superposition partielle des systèmes aromatiques et CH=CH *trans* (J = 16 cps).

2° - Hexachloro-1,1,2,6,7,7 heptatriène-1,4,6 one-3 CCl_2=CCl-CO-CH=CH-CCl=CCl_2.

Même mode opératoire en utilisant 9 g de cétone (0,052 mole), 11,6 g de CCl_2=CCl-CHO (0,073 mole) et 2,7 g d'acide sulfonique (0,015 mole). Rdt : 8,9 g d'un liquide jaune d'or $Eb_{0,25}$ = 110-115° ; après recristallisation dans 70 cm^3 de méthanol (refroidissement à - 20°, 5,3 g (33 %), aiguilles jaune-clair, F = 41,5-42°5.

Spectre de RMN dans CCl_4. Système AB : δ = 7,02 et 7,82, J = 15 cps.

(Dichloro-2,2 vinyl)-6 pyrone-2

On chauffe pendant 19 heures au reflux une solution de 3 g de CCl_2=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2, 150 cc de AcOH glacial, 6 cc de HCl concentré et 3 cc d'eau. Après dilution et extraction à l'éther, on isole 1,57 g de cristaux jaune-orangé pâle (Rdt 68 %) que l'on recristallise dans l'éther de pétrole : aiguilles blanches, 1,08 g F = 65-66° (Rdt 47 %). Après nouvelle recristallisation : F = 65,5-66°.

Analyse $C_7H_4Cl_2O_2$; calc. % : Cl 37,17

tr. : 37,11

Spectre IR (CCl_4) : $\nu_{C=O}$ = 1747 ; $\nu_{C=C}$ = 1536, 1606 et 1623 cm^{-1}.

Spectre de RMN (CCl_4) $\delta_{CH=CCl_2}$ = 6,60 ; quadruplet centré à 7,41 ; doublets centrés à 6,55 et 6,23 (l'une des composantes du doublet centré à 6,55 se confond avec le signal du proton de CCl_2=CH ; ces deux signaux peuvent être séparés par addition à la solution d'un peu de C_6D_6).

Trichloro-5,6,6 hexadiène-3,5 one-2 CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH_3
et chloro-3 (dichloro-2,2 vinyl)-6 pyrone-2

Dans un premier essai, on hydrolysa selon le mode opératoire précédent 3 g de CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CCl_2 : obtention d'une huile brune de laquelle on

isola par distillation, 1,24 g (Rdt 58 %) d'un liquide jaune, $Eb_{1,5}$= 78,5-80°5, $n_D^{21,8}$= 1,5748, identifié par ses spectres à la trichlorohexadiénone.

Analyse $C_6H_5Cl_3O$; calc. % : Cl 53,38

tr. 53,06

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F (benzène) = 209-210°, orangé vif.

Spectre de RMN (CCl_4). Système AB : δ_{CH}= 6,62 et 7,59, J = 15,2 cps ; δ_{CH_3} = 2,31.

Spectre IR (CCl_4). $\nu_{C=O}$= 1680 et 1697 ; $\nu_{C=C}$= 1535 et 1596 cm^{-1}.

Dans un deuxième essai, une grande quantité de cétone (7 g) fut chauffée pendant 17 h 30 avec un mélange de 90 cc AcOH, 20 cc de HCl concentré et 10 cc d'eau ; après traitement habituel, obtention de 5,74 d'un mélange brunâtre d'huile et de cristaux ; par filtration après dilution par 30 cm^3 d'hexane, on sépara la pyrone brute (1,32 g) sous forme d'un insoluble solide noirâtre qui fut lavé avec 30 cm^3 d'hexane. Les solutions hexaniques refroidies à - 20°, abandonnèrent 0,16 g de cristaux bruns.

L'ensemble des fractions solides fut purifié par filtration de leur solution dans un mélange éther-pentane à parties égales sur une couche de 3 cm d'acide silicique puis par recristallisation dans CCl_4 : solide jaune-ocre, F = 119-120°, rdt 0,93 g (16,5 %).

Analyse $C_7H_3Cl_2O_2$; calc. % : Cl 47,23

tr. 46,82

Spectre de RMN (CD_3-CO-CD_3). Système AB : δ = 6,75 et 7,81, J = 7,5 cps ; $\delta_{CH=CCl_2}$= 6,90. Dans le cas des solutions dans CCl_4, superposition du signal de $CH=CCl_2$ (δ= 6,55) et de l'une des composantes d'un doublet centré à 6,50 ; centre de l'autre doublet : 7,44.

Spectre IR (dans CH_2Cl_2) : $\nu_{C=O}$= 1736 ; $\nu_{C=C}$= 1530, 1604 et 1628 cm^{-1}.

Après séparation de la pyrone, la distillation des solutions hexaniques permet d'isoler 1,25 g (25 %) de cétone CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH_3, Eb_2=85-86°, dont les spectres sont identiques à ceux de l'échantillon obtenu dans le premier essai.

Chloro-3 trichlorovinyl-6 pyrone-2

On chauffe à l'ébullition pendant 17 h 30 un mélange de 2,85 g de CCl_2=CCl-CO-CH=CH-CCl=CCl_2, 55 cm^3 d'acide acétique cristallisable, 8 cm^3 de HCl concentré et 4 cm^3 d'eau. Après refroidissement, on dilue et filtre le précipité qu'on agite après séchage avec 20 cm^3 d'éther de pétrole pour séparer la cétone non transformée (2,05 g). La pyrone insoluble (0,31 g, 13 %) est recristallisée dans 50 cm^3 d'éther de pétrole : aiguilles blanches F = 116-117°.

Analyse : $C_7H_2Cl_4O_2$; calc. % : Cl 54,61

tr : 53,90

Spectre de RMN. Système AB, J = 7,5 cps ; dans CD_3-CO-CD_3 : δ = 6,95 et 7,91 ; dans CCl_4 : δ = 6,57 et 7,51.

Spectre IR. (dans CH_2Cl_2) : ν_{CO} = 1740 ; $\nu_{C=C}$ = 1535, 1577 et 1632 cm^{-1}.

Essai d'hydrolyse de CCl_2=CH-(CH=CH)$_2$-CO-C_6H_5.

Chauffage au reflux pendant 15 h 30 d'une solution de 1,70 g de cétone F = 118,5-120° dans 100 cm^3 AcOH, 3 cm^3 HCl concentré et 1,5 cm^3 d'eau. L'addition d'eau à la solution rouge-vineux obtenue précipite 1,63 g de solide grisâtre F = 107-116° dont les spectres IR et RMN sont identiques à ceux de la cétone initiale. Après purification : F = 118,5-119°5.

Dibromométhylène-3 tétrachloro-1,1,5,5 pentadiène-1,4.

$$CCl_2=CH-\underset{\underset{CBr_2}{\|}}{C}-CH=CCl_2$$

A la solution bien agitée et refroidie à 0°, de 6,6 g (0,03 mole) de CCl_2=CH-CO-CH=CCl_2 et de 15 g de CBr_4 (0,045 mole) dans 150 cm^3 de CH_2Cl_2 anhydre, on ajoute goutte à goutte en 1 h 15 mn à l'abri de la lumière et en atmosphère d'azote, une solution de 23,6 g (0,09 mole) de $(C_6H_5)_3P$ dans 90 cm^3 du même solvant.

Après 15 mn d'agitation supplémentaire, le liquide rouge vineux obtenu est versé dans 300 cc d'hexane ; après filtration du précipité brun d'oxyde de triphénylphosphine et évaporation du filtrat, le triène est extrait du résidu par agitation avec de l'hexane puis distillé. Rdt 6,10 g (54 %) ; liquide jaune, $Eb_{0,25}$ = 102-103°, $n_D^{21,7}$ = 1,6255, $d_4^{21,7}$ = 2,0426.

Spectres IR et de RMN en solution dans CCl_4 : $\nu_{C=C}$ = 1520, 1586 et 1606 cm^{-1} ; ν_{C-H} = 3040 cm^{-1} ; δ = 6,52.

Analyse calc. % : Cl 37,76, Br 42,55

tr. : 37,74 42,04

CHAPITRE II

PREPARATION ET PROPRIETES DE QUELQUES β-CETOESTERS ETHYLENIQUES POLYCHLORES

M. JULIA (4) a montré que l'action de l'éthylate de sodium sur les cétones β,β-dichlorovinylées conduisait aux esters acylacétiques :

$$R\text{-}CO\text{-}CH{=}CCl_2 \xrightarrow{EtONa} R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO_2Et$$

dans le cas de $R{=}CH_3$ (Rdt 40 %), $R{=}C_2H_5$ (60 %) et $R{=}C_6H_5$ (Rdt non indiqué).

L'extension de cette méthode aux polyénones *dichlorées* que nous avons décrites dans le chapitre précédent permet l'accès aux β-cétoesters γ-éthyléniques : nous avons pu ainsi préparer avec un rendement de 77 % le cinnamoylacétate d'éthyle :

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH{=}CCl_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO_2Et$$

La réaction serait très probablement généralisable aux autres cétones de ce type mais nous avons préféré étudier plus particulièrement la transformation des di et triénones *tétra et pentachlorées* pouvant mener théoriquement à des cétoesters halogénovinylés tels que 1, 2 et 3 susceptibles de conduire par dégradation à des cétones conjuguées renfermant un groupement $CCl_2{=}CH$ ou $CCl_2{=}CCl$.

$$CCl_2{=}CH\text{-}CO\text{-}CH{=}CCl_2 \longrightarrow CCl_2{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO_2Et \quad 1$$

$$CCl_2{=}CCl\text{-}CO\text{-}CH{=}CCl_2 \longrightarrow CCl_2{=}CCl\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO_2Et \quad 2$$

$$CCl_2{=}CCl\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH{=}CCl_2 \longrightarrow CCl_2{=}CCl\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO_2Et \quad 3$$

En utilisant 2 moles d'éthylate par mole de cétone, nous avons pu effectivement préparer les cétoesters 1, 2 et 3 avec des rendements de 66, 63 et 62 % respectivement. Dans le cas de l'ester 1 qui est facilement attaqué par un excès d'éthylate, il est indispensable d'ajouter lentement l'éthylate à la cétone, l'ordre d'addition inverse conduisant à un mélange de cétoglutarate et de cétone inaltérée.

Nous avons également étudié l'action d'un excès d'éthylate (4 moles par

mole) sur les deux pentadiénones tétra et pentachlorées : seule la cétone tétrachlorée mène à température ordinaire au cétodiester attendu (rdt 65,5 %), le cétoglutarate d'éthyle identifié à un échantillon authentique préparé à partir de l'acide citrique (18)

$$CCl_2=CH-CO-CH=CCl_2 \xrightarrow{4\ EtONa} CO_2Et-CH_2-CO-CH_2-CO_2Et$$

Dans le cas de la pentachloropentadiénone, la déshalogénation est beaucoup plus difficile et nécessite plusieurs heures de chauffage à 100° (3,55 at-g de Cl minéralisé par mole de cétone après 3 h de chauffage) : elle s'accompagne d'une dégradation complexe de la molécule avec formation de malonate d'éthyle (dont nous avons pu isoler dans un essai 0,42 mole par mole de cétone) et de produits supérieurs. L'étude de ces derniers ne nous a pas permis de mettre en évidence la formation du chlorocétoglutarate d'éthyle attendu. Ces résultats mettent bien en évidence la différence de réactivité des groupements $CCl_2=CH$ et $CCl_2=CCl$ dont on trouvera d'autres exemples dans le chapitre suivant.

Remarque sur le mécanisme de la réaction. JULIA suppose une addition d'alcool sur la double liaison suivie d'une action de l'alcoolate avec élimination d'éther ou plus probablement de C_2H_5Cl :

$$R-CO-CH=CCl_2 \xrightarrow{EtOH} R-CO-CH_2-CCl_2-OEt$$

$$(1\ ou\ 2)EtONa \rightarrow R-CO-CH_2-CO_2Et + EtCl + NaCl$$

$$(1\ ou\ 2)EtONa \rightarrow R-CO-CH_2-CO_2Et + 2\ NaCl + Et_2O$$

Selon NESMEJANOV, REUTOV et GUDKOVA (19), l'action de l'alcoolate mène à un acétal de cétène transformé lors de l'hydrolyse acide du mélange réactionnel en ester β-cétonique :

$$R-CO-CH=CCl_2 \xrightarrow{EtO^-} R-CO-CH=C(OEt)_2$$

$$\xrightarrow{H_3O^+} R-CO-CH_2-CO_2Et + EtOH$$

Ces auteurs ont pu effectivement isoler l'acétal (avec un rendement de 50 % env.) en traitant la méthyldichlorovinylcétone par une quantité moitié de la quantité théorique d'éthylate (soit 1 at-g de Na par mole de cétone) et en distillant sans hydrolyse préalable.

Il faut toutefois noter que dans les conditions opératoires utilisées par Julia (excès de Na donc milieu fortement basique en fin de réaction), la majeure partie de l'acétal de cétène doit être transformée par addition nucléophile

du solvant en un orthoester hydrolysable en ester lors de l'acidification finale :

$$R\text{-}CO\text{-}CH{=}C(OEt)_2 \xrightarrow{EtOH} R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C(OEt)_3 \xrightarrow{H_3O^+} R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO_2Et + 2\ EtOH$$

Cette addition d'alcool a déjà partiellement lieu lorsque l'on additionne lentement la cétone à la quantité théorique de EtONa (2 at-g de Na par mole de cétone). Nous avons en effet obtenu dans ces conditions à partir de deux cétones CCl_2=CH-CO-R (R=Me et Et) et en distillant sans hydrolyse préalable le produit de la réaction des mélanges d'acétal de cétène et d'orthoester (Rdt respectifs de 30 et 30 % dans le cas de R=Me et de 12 et 44 % dans le cas de R=Et). Nous avons vérifié que

a) ces orthoesters se transforment quantitativement en ester par action à température ordinaire d'une solution aqueuse de H_2SO_4 à 5 %.

b) les acétals de cétène se transforment en orthoesters par action de EtOH renfermant une trace de EtONa et que la transformation inverse peut être réalisée par chauffage des orthoesters à 160-170°.

PROPRIETES

1° - Enolisation et spectres IR et RMN.

Les spectres de RMN et IR montrent qu'en solution M dans CCl_4 les esters 1 et 2 sont fortement énolisés (50 % environ d'énol) et que l'ester 3 l'est totalement.

Le cinnamoylacétate C_6H_5-CH=CH-CO-CH_2-CO_2Et a déjà été préparé par diverses méthodes : la littérature lui attribue des points de fusion assez discordants : 42,5 (23), 44 (24), 46 (25), 48-49 (26) et 45-53° (27). MUXFELDT et ses collaborateurs précisent que ce composé a un point de fusion imprécis (45-53°) dû au fait qu'il cristallise sous la forme d'un mélange de tautomères et que le spectre IR de ce mélange dans $CHCl_3$ évolue avec le temps en raison de l'établissement d'un équilibre. Nous avons pu confirmer et préciser ces observations : l'ester que nous avons isolé par distillation fond entre 45 et 52° puis après deux recristallisations dans l'éther de pétrole, entre 45 et 56° (la majeure partie entre 52 et 56° ; points de fusion déterminés au microscope à platine chauffante). Le spectre IR dans le nujol ou le "Kel F oil" et le spectre RMN d'une solution dans CCl_4 fraîchement préparée montrent que les cristaux sont constitués essentiellement par de l'énol (une seule bande CO en IR, faible signal CH_2 en RMN). La spectroscopie RMN permet de suivre commodément l'établissement de l'équilibre céto-énolique qui est atteint au bout de 1 h 30 environ à 40° (30 % de cétone

dans le cas d'une solution de 0,65 g dans 1 cc de CCl_4).

Le tableau I résume nos observations ; on sait que d'après la littérature (17), les esters β-cétoniques non énolisables sont caractérisés dans la région 5,5-6,2 μ par les deux bandes CO ester et cétone, tandis que les esters énolisables donnent 3 ou 4 bandes dans la même région, les bandes supplémentaires situées entre 1615 et 1660 cm^{-1} étant attribuées aux groupements C=O et C=C de la forme énolique conjuguée et chélatée ; les spectres de 1, 2 et 3 comportent également une bande due aux groupements CCl_2=CH ou CCl_2=CCl fortement déplacée vers les grandes longueurs d'onde par la conjugaison et la présence des chlores.

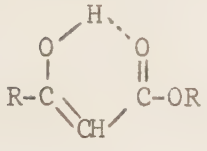


TABLEAU I

Spectres IR et de RMN des cétoesters R-CO-CH_2-CO_2Et ⇌ R-C(OH)=CH-CO_2Et
Solutions dans CCl_4 ; ν en cm^{-1} ; δ en ppm par rapport au TMS

R	CCl_2=CH	CCl_2=CCl	CCl_2=CCl-CH=CH	C_6H_5-CH=CH
C=O ester	ν = 1742 F	1750 F	--------	1742 F
C=O cétone	1704 m	1710 m	--------	1692 m
C=O chélate	1648 F	1656 F	1648 F	1647 m
C=C chélate	1632 F	1630 F	1630 F	1634 F
CCl_2=CH	1570 F	----	----	----
CCl_2=CCl	----	1525 m	1534 F	----
CH=CH	----	----	1590 F	1593 F
C-O ester	1234 TF	1232 TF	1230 TF	1230 TF
CH_2	δ = 3,56	3,80	----	3,57
C=CH (énol)	5,31	5,55	5,19	5,12
CCl_2=CH(énol)	6,37	----	----	----
CCl_2=CH(cétone)	6,89	----	----	----
CH=CH	----	----	6,40 et 7,55 (J= 15 cps)	*

* Deux systèmes AB (J=16 cps). Doublets relatifs aux protons en position 4 centrés à δ = 6,40 (énol) et 6,73 (forme cétonique) ; les doublets relatifs aux protons en 5 se confondent avec le massif benzénique.

2° - Hydrolyse acide.

Le chauffage des β-cétoesters précédents avec une solution diluée de

HCl mène normalement aux cétones de dégradation (voir tableau II). Peu intéressante dans le cas des cétones 4 et 5 facilement accessibles par d'autres méthodes, cette méthode de passage d'une cétone dihalogénovinylée à la cétone méthylée correspondante

$$R\text{-}CO\text{-}CH{=}CCl_2 \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO_2Et \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CH_3$$

constitue une voie d'accès pratique aux cétones 6 et 7.

TABLEAU II

Cétones $R\text{-}CO\text{-}CH_3$ préparées à partir des cétoesters

R	Rdt	Eb	n_D^t	2,4-DNP
4 - C_6H_5-CH=CH (a)	65%	F = 41-42°		
5 - CCl_2=CH (b)	57,5	52-52°5/11	1,4930/21°	197-198° (benzène)
6 - CCl_2=CCl (c)	63	49,5-50°/5	1,5081/21°	131,5-132°5 (EtOH)
7 - CCl_2=CCl-CH=CH	66	85-86°/2	1,5752/20°	209-210° (benzène)

(a) litt. F 42°

(b) litt. (4) : Eb_{14} = 55° ; n_D^{19} = 1,4950 ; 2,4-DNP F = 195°

(c) d_4^{21} = 1,4582 ; litt. (20) : Eb_{17} = 64-65° ; n_D^{20} = 1,5110 ; d^{20} = 1,4630 ; 2,4-DNP F = 130° ; litt. (21) : n_D^{20} = 1,5092 ; $\nu_{C=O}$ = 1710 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1535 cm^{-1}.

La trichlorovinylcétone CCl_2=CCl-CO-CH_3 6 n'a été en effet préparée qu'il y a quelques années par une méthode tout à fait différente (20) :

$$HC{\equiv}C\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CHCl_2\text{-}CCl_2\text{-}CHCl\text{-}CH_2Cl$$

$$\xrightarrow{NaOH} CCl_2{=}CCl\text{-}CCl{=}CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CCl_2{=}CCl\text{-}CO\text{-}CH_3$$

La cétone 7 n'a pas été décrite à notre connaissance. Elle pourrait être théoriquement préparée par condensation de la trichloracroléine avec l'acétone mais cette réaction conduit d'après ROEDIG et SCHÖDEL (22) à une tétraénone $(CCl_2{=}CCl\text{-}CH{=}CH)_2CO$.

Les cétones 6 et 7 peuvent être condensées avec des aldéhydes en présence d'acide *p*-toluènesulfonique. Nous avons plus particulièrement étudié dans le cadre de notre étude sur les polyénones polychlorées leur condensation avec la

di ou la trichloracroléine et préparé ainsi à partir de 6 (voir chapitre I) ou de 7 les cétones 8 à 11.

8 CCl_2=CCl-CO-CH=CH-C_6H_5 (Rdt 68 %)

9 CCl_2=CCl-CO-CH=CH-CCl=CCl_2 (33 %)

10 CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CH-CH=CCl_2 (42,5 %)

11 CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CH-CCl=CCl_2 (32 %)

Notons pour terminer que nous avons pu également hydrolyser sans dégradation l'ester CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2Et en acide par action de HCl concentré à 0° pendant 48 h (Rdt 84 %). Cet acide est, comme l'ester de départ, fortement énolisé en solution.

3° - Préparation de (polyhalogénovinyl)-6 carbéthoxy-5 pyrones-2.

Nous avons décrit dans le chapitre précédent la préparation d'halogénovinylpyrones par hydrolyse acide des cétones

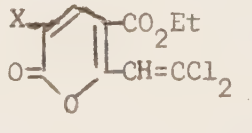
CCl_2=CH-CO-CH=CH-CH=CCl_2 12

et CCl_2=CH-CO-CH=CH-CCl=CCl_2 13

avec des rendements respectifs de 68 et 16%, la cyclisation s'accompagnant dans le deuxième cas d'une importante dégradation en cétone diénique.

Il était *a priori* possible de généraliser cette méthode à la préparation de dérivés carbéthoxylés de ces pyrones en utilisant comme matière première les cetoesters résultant de la condensation de CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2Et avec la di ou la trichloracroleine :

CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2Et + CCl_2=CX-CHO ⟶ CCl_2=CH-CO-C(CO_2Et)=CH-CX=CCl_2

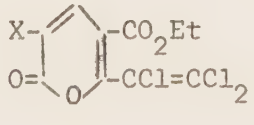
$\xrightarrow{H_3O^+}$  14 (X=H) 15 (X=Cl)

Une condensation de la di et de la trichloracroléine avec l'ester β-cétonique le plus simple, l'acétylacétate d'éthyle, ont déjà été décrites. Dans le cas de la dichloracroléine, ZAKHARKIN et SOROKINA (13) obtiennent en utilisant HCl comme catalyseur le cétoester attendu sous forme d'un liquide distillable "sous vide élevé". Une répétition de cet essai nous a permis, grâce à la RMN, de préciser que le produit brut était un mélange de deux isomères géométriques en proportions voisines. Dans le cas de la trichloracroléine, ROEDIG et SCHODEL (22) n'isolent après une condensation en présence de H_2SO_4 et une recristallisation dans l'alcool qu'un seul cétoester solide F = 65°. Nous avons pu vérifier par RMN qu'il se formait également dans ce cas, mais en moindre proportion, l'autre

isomère géométrique ; de plus, une isomérisation de la forme F = 65° a pu être observée lorsqu'on ajoute une trace de HCl gazeux à sa solution dans CCl_4 : elle mène au bout d'une heure environ à 40° à un mélange renfermant en proportions voisines les deux isomères géométriques.

La condensation de CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2Et avec la dichloracroléine a pu être réalisée sans difficulté en présence HCl : obtention d'un mélange des deux cétoesters isomères géométriques (voir partie expérimentale) qu'une hydrolyse chlorhydrique transforme avec un rendement de 76,5 % (par rapport au cétoester initial) en pyrone 14. La condensation avec la trichloracroléine très incomplète dans les conditions utilisées pour la dichloracroléine (HCl) est totale en présence de H_2SO_4 concentré et conduit également (après un temps de réaction de 20 mn) à un mélange d'isomères qui, à la différence de la cétone 13, se cyclise avec un très bon rendement (76 % en pyrone 15) : nous pensons que cette différence d'aptitude est liée à une facile transformation en milieu acide de l'isomère Z en la configuration E favorable à la cyclisation, probablement beaucoup plus aisée que l'isomérisation correspondante en forme *cis* de la cétone *trans* 13.

Nous avons également étudié la condensation de la di et de la trichloracroléine avec l'ester CCl_2=CCl-CO-CH_2-CO_2Et : la réaction est beaucoup plus lente que dans le cas de l'ester cétonique dichloré et il est nécessaire pour avoir de bons rendements, d'abandonner le mélange additionné d'acide sulfurique concentré pendant une demi-journée. Les esters obtenus permettent de préparer les deux pyrones 16 et 17 qui, à la différence des précédentes, sont liquides à la température ordinaire.



16 (X=H)

17 (X=Cl)

PARTIE EXPERIMENTALE

Les principales caractéristiques des spectres IR et RMN des cétoesters et les constantes physiques des cétones qui en dérivent ont été rassemblées dans les tableaux I et II.

Spectre de RMN : déplacements chimiques δ en ppm par rapport au TMS.

Action de EtONa sur CCl_2=CH-CO-Me

A une solution bien agitée de 7,62 g de Na (0,33 at-g) dans 165 cm^3 d'alcool anhydre, maintenue dans un bain d'eau à température ambiante, on ajoute en 2 h 30 une solution de 24 g de cétone (0,17 mole) dans 100 cm^3 d'alcool. La solution jaune renfermant un abondant précipité de NaCl, est concentrée sous pression réduite, puis centrifugée. Après décantation et lavage à l'éther du précipité, la distillation donne 10,4 g d'orthoester (Rdt 30 %) $Eb_{0,6}$ = 67-68° et 8,3 g d'acétal de cétène (Rdt 30,5 %) $Eb_{0,6}$ = 100-103°.

Orthoester CH_3-CO-CH_2-C$(OEt)_3$. Liquide incolore, $n_D^{21,7}$ = 1,4177, $d_4^{21,7}$ = 0,9652.

Après chauffage pendant 4 h à 160° de 6 g de cet orthoester, on isole par distillation 2,38 g d'acétal CH_3-CO-CH=C$(OC_2H_5)_2$ (Rdt 51 %) Eb_{15} = 130-133°, 0,97 g d'alcool éthylique et 0,70 g d'orthoester inaltéré Eb_{15} = 78-80°.

Acétal CH_3-CO-CH=C$(OEt)_2$. Liquide incolore, $Eb_{0,6}$ = 100-103°, n_D^{22} = 1,4735, d_4^{22} = 0,9962 ; litt. (19) : Eb_{20} = 135-136°5, n_D^{19} = 1,4738, d_4^{19} = 1,002.

La distillation d'une solution de 4 g de ce composé dans 15 cm^3 d'alcool anhydre renfermant une trace d'éthylate (0,010 g de Na) conservée pendant 24 h à température ambiante donne 2,80 g de CH_3-CO-CH_2-C$(OC_2H_5)_3$ (Rdt 54 %) et 1,35 g d'acétal de départ.

Action de EtONa sur CCl_2=CH-CO-Et

Même mode opératoire que précédemment en utilisant 6,9 g de Na dans 160 cm^3 d'alcool et 24 g de cétone dans 100 cm^3 d'alcool.

Orthoester C_2H_5-CO-CH_2-C$(OEt)_3$ (Rdt 44 %) : $Eb_{0,3}$ = 57-60°, $n_D^{21,4}$ = 1,4230, $d_4^{21,4}$ = 0,9553. 10,5 g de ce composé chauffés pendant 7 h à 165-170° donnent 4,48 g d'acétal C_2H_5-CO-CH=C$(OC_2H_5)_2$ (Rdt 54 %) ; on récupère 2,11 g de produit de départ.

Acétal C_2H_5-CO-CH=C$(OEt)_2$ (Rdt 12 %) : $Eb_{0,3}$ = 85-86°, n_D^{21} = 1,4726, d_4^{21} = 0,9845.

Action de EtONa sur CCl_2=CH-CO-CH=CCl_2

1°) Préparation de CCl_2=CH-CO-CH_2-$CO_2C_2H_5$ *(action de 2 moles EtONa par mole de cétone).*

A une solution bien agitée et maintenue dans un bain d'eau à température ordinaire, de 9,56 g de cétone (0,043 mole) dans 50 cm^3 d'alcool anhydre, on ajoute goutte à goutte en 3 heures, une solution de 2 g de Na (0,087 at-g) dans 100 cm^3 d'alcool. Après une nuit de repos, la solution brune et neutre, renfermant un précipité de NaCl, est versée dans 500 cm^3 d'acide sulfurique à 5 % ; après décantation et extraction à l'éther, on isole par distillation 6 g de liquide, (Rdt 66 %) $Eb_{2,2}$ = 88-92° coloré en jaune par un peu de la cétone initiale que l'on peut éliminer par une rectification.

L'ester est un liquide, $Eb_{2,2}$ = 90-91°, n_D^{20}= 1,5186, d_4^{20} = 1,3184, dont la pureté fut controlée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne d'Apiézon L pour la recherche du cétoglutarate d'éthyle éventuellement présent et sur colonne de "Silicon grease DC 11" pour la recherche de la cétone inaltérée (colonnes en pyrex de 5 pieds, température 100-110°).

Analyse $C_7H_8Cl_2O_3$; calc. % : Cl 33,65
tr. : 33,26

2°) Préparation de CO_2Et-CH_2-CO-CH_2-CO_2Et *(action de 4 moles de EtONa par mole de cétone).*

On ajoute en 10 mn en agitant et en refroidissant dans un bain d'eau à température ordinaire, une solution de 3,16 g de cétone (0,014 mole) dans 15 cm^3 d'alcool anhydre, à une solution de 1,30 g de Na (0,0565 at-g) dans 40 cm^3 d'alcool. Après 12 heures d'agitation et les traitements habituels, on obtient 1,84 g de cétoglutarate (Rdt 65,5 %) identique (constantes et spectre IR) à un échantillon authentique préparé à partir de l'acide citrique : Eb_9 = 131-132°5, $n_D^{20,8}$ = 1,4408, $d_4^{20,8}$ = 1,1182, dinitro-2,4 phénylhydrazone F (alcool) : 85,5-86°5.

Action de EtONa sur CCl_2=CCl-CO-CH=CCl_2

1°) Préparation de CCl_2=CCl-CO-CH_2-$CO_2C_2H_5$ *(action de 2 moles de EtONa par mole de cétone).*

A une solution bien agitée de 1,32 g de Na dans 90 cm^3 d'alcool, on ajoute en 15 mn une solution de 7 g de cétone dans 50 cm^3 d'alcool. On agite pendant 45 mn à température ordinaire puis 45 mn au bain marie bouillant. Après acidification de la solution orangée obtenue par quelques gouttes de $H_2SO_4$2N,

on élimine par distillation la majeure partie de l'alcool, verse dans l'eau et extrait à l'éther. Rdt après les traitements habituels : 4,24 g (60 %) $Eb_{2,8}$ = 101-103°5.

Liquide incolore, $Eb_{0,2}$ = 68,5-69°, $n_D^{22,6}$ = 1,5106, $d_4^{22,6}$ = 1,4122

Analyse $C_7H_7Cl_3O$; calc. % : Cl 43,38

tr. 42,88

2°) Action de 4 moles de EtONa par mole de cétone.

A une solution agitée de 9,5 g de cétone dans 50 cm^3 d'alcool anhydre, on ajoute à température ordinaire une solution de 3,43 g de Na dans 140 cm^3 d'alcool ; après chauffage 3 h au bain marie bouillant, on distille la majeure partie de l'alcool à pression ordinaire puis verse le résidu orangé dans 500 cm^3 d'acide sulfurique à 5 %. La distillation, après décantation et extraction par l'éther, ne permet d'isoler qu'une fraction définie non halogénée de 2,5 g, $Eb_{2,5}$ = 62-65°, n_D^{13} = 1,4157 dont le spectre IR est rigoureusement identique à celui du malonate d'éthyle (n_D^{20} = 1,4143).

Phényl-5 pentène-4 one-3 oate d'éthyle.

$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_2-CO_2Et$.

A une solution bien agitée de 1,30 g (0,0565 at-g.) de Na dans 40 cm^3 d'alcool et maintenue à température ambiante, on ajoute en 15 mn, une solution de 6 g (0,021 mole) de $C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CCl_2$ dans 40 cm^3 d'alcool. Après 12 h d'agitation, la solution orangée et neutre est versée dans 300 cm^3 d'eau et extraite à l'éther ; on obtient par distillation 4,45 g de liquide jaune très pâle, $Eb_{0,11}$ = 121-122° (Rdt 77 %) qui cristallise au refroidissement F = 45-52°. Après deux recristallisations dans 12 cm^3 d'éther de pétrole (refroidissement à 0°) F = 46-56°, aiguilles incolores.

Analyse : $C_{13}H_{14}O_3$; calc. % : C 71,55 tr. 71,50

H 6,42 tr. 6,27

Trichloro-5,7,7 heptadiène-4,6 one-3 oate d'éthyle.

$CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH_2-CO_2Et$.

Même mode opératoire en utilisant 1,03 g (0,045 at-g.) de Na dans 70 cm^3 d'alcool et 6 g (0,021 mole) de $CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CCl_2$ dans 60 cm^3 d'alcool. On maintient l'agitation 1 h à température ordinaire puis 1 h au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on verse dans 350 cm^3 d'eau acidifiée par quelques gouttes de H_2SO_4 2 N et extrait à l'éther ; par évaporation du solvant, on obtient 5,85 g de solide brun que l'on dissout dans 280 cm^3 d'alcool à

10 % d'eau ; après un traitement au noir animal, on fait cristalliser l'ester en refroidissant la solution à -20° pendant une nuit. Rdt 3,60 g (62 %), aiguilles brun clair F = 65-67°. Ce produit peut-être obtenu blanc mais avec le même point de fusion par filtration de sa solution dans un mélange éther 15 %-pentane 85 % sur une couche de 3 cm d'acide silicique imprégné du même mélange.

Analyse : $C_9H_9Cl_3O_3$; calc. % : Cl 39,22
tr. : 38,78

Hydrolyse des cétoesters en cétones

On chauffe au reflux un mélange de cétoester et d'acide chlorhydrique dilué (1 volume de HCl concentré pour deux volumes d'eau ; 20 cm^3 environ du mélange par g. d'ester), extrait à l'éther puis distille.

Dichloro-4,4 butène-3 one-2 $CCl_2=CH-CO-CH_3$. 5,4 g d'ester $CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2C_2H_5$; reflux 15 mn ; Rdt : 2,04 g (57,5 %), liquide très faiblement jaune et lacrymogène, Eb_{11} = 52-52°5.

Trichloro-3,4,4 butène-3 one-2 $CCl_2=CCl-CO-CH_3$. 13 g d'ester $CCl_2=CCl-CO-CH_2-CO_2C_2H_5$; reflux 10 h ; Rdt : 5,80 g (63 %), liquide très faiblement jaune et lacrymogène, Eb_5 = 49,5-50°.

Analyse : Cl % $C_4H_3Cl_3O$; calc. % : 61,38
tr. : 60,96

Spectre IR dans CCl_4 : $\nu_{C=O}$ = 1710 ; $\nu_{C=C}$ = 1528 cm^{-1}

Phényl-4 butène-3 one-2 $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$. 12,5 g d'ester $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_2-CO_2Et$; reflux 1 h 10 ; Rdt 5,45 g (65 %), liquide incolore $Eb_{0,6}$ = 84-85° qui cristallise au refroidissement F = 37-41°. Après recristallisation dans 60 cm^3 d'éther de pétrole (refroidissement à 0°) : F = 41-42° (4,30 g), paillettes incolores (litt. F = 42°).

Analyse : $C_{10}H_{10}O$; calc. % : C 82,19 H 6,85
tr. 82,14 6,82

Trichloro-5,6,6 hexadiène-3,5 one-2 $CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH_3$. 6,5 g d'ester $CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH_2-CO_2Et$; reflux 1 h ; Rdt 3,15 g (66 %), liquide jaune clair $Eb_{1,8}$ = 83-84° dont les spectres IR et RMN sont rigoureusement identiques à ceux de la cétone obtenue par hydrolyse de $CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CCl_2$ (voir chapitre I).

Hexachloro-1,1,2,8,9,9 nonatétraène-1,3,6,8 one-5.

$CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CH-CCl=CCl_2$

On chauffe 3 h à 75° un mélange de 0,635 g d'acide p-toluène sulfonique, 7,3 g de $CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH_3$ (0,037 mole) et 7,6 g de $CCl_2=CCl-CHO$ (0,048 mole).

Après traitement par l'eau, on extrait à l'éther 13,9 g d'un solide brun pâteux que l'on chauffe à reflux avec 150 cm^3 de méthanol. Après séparation d'un insoluble noirâtre, évaporation des 2/3 du solvant et élimination d'un nouvel insoluble à chaud, on obtient par refroidissement 3,97 g de cristaux jaune d'or (Rdt 32 %) F = 88-92°. Après recristallisation dans 60 cm^3 de MeOH F = 93-94° ; litt. (22) : F = 93°5. 2-4 dinitrophénylhydrazone F (AcOH) = 186-187° rouge orangé.

Analyse : $C_9H_4Cl_6O$; calc. % : Cl 62,46
tr. : 61,71

Spectre IR dans CCl_4 : ν_{CO} = 1658 et 1672, $\nu_{C=C}$ = 1604 et 1535 cm^{-1}.

Spectre de RMN dans CCl_4 : Système AB, J = 15 cps, δ = 6,87 et 7,79.

Pentachloro-1,1,2,9,9 nonatétraène-1,3,6,8 one-5.

$CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CH-CH=CCl_2$

Un mélange de 6,5 g de $CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH_3$ (0,033 mole), 5,2 g de $CCl_2=CH-CHO$ (0,042 mole) et de 0,56 g d'acide p-toluène sulfonique est chauffé 1 h 15 à 70°. Après traitement par l'eau, on extrait à l'éther 10,2 g d'un liquide brun noirâtre que l'on chauffe à reflux avec 120 cm^3 de MeOH à 10 % d'eau. Après séparation d'un insoluble, on obtient par évaporation du solvant un solide pâteux orangé que l'on recristallise dans 25 cm^3 de MeOH. Rdt 4,25 g (42,5 %) cristaux jaune d'or F = 67-70°. Après nouvelle recristallisation F = 68,5-70°.

Analyse : $C_9H_5Cl_5O$; calc. % : Cl 57,91
tr. : 57,20

Spectre IR dans CCl_4 : $\nu_{C=O}$ = 1658 et 1672 ; $\nu_{C=C}$ = 1606 et 1534 cm^{-1}

Spectre de RMN dans CCl_4 : système AB, J = 15 cps, δ = 6,84 et 7,71 ; système AMX avec J_{AX} = 0, J_{MX} = 11 et J_{AM} = 15 cps, doublets centrés à δ = 6,48 et 6,66, quadruplet centré à δ = 7,43.

Acide dichloro-5,5 pentène-4 one-3 oïque.

$CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2H$.

Un mélange de 2 g de $CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2Et$ dans 9 cm^3 de HCl concentré est conservé à 0° pendant 48 h en agitant de temps en temps : l'ester liquide insoluble se transforme peu à peu en un solide blanc. Rdt après filtration, lavage à l'eau et séchage : 1,45 g (84 %), F = 108-109°5 (déc.). P.M. par acidimétrie : trouvé 183,0 ; théorie 183.

Spectre de RMN (deutérioacétone). CH_2 : δ = 3,68 ; CH=C (énol) : δ = 5,45; $CCl_2=CH$: δ = 6,65 (énol) et 7,13 (forme cétonique).

Carbéthoxy-3 trichloro-5,6,6 hexadiène-3,5 one-2

CCl_2=CCl-CH=C(CO_2Et)-CO-CH_3

Selon ROEDIG et SCHODEL (22): addition de 0,5 cm^3 de H_2SO_4 concentré à un mélange refroidi à -10° de 1,6 g de trichloracroléine et 1,3 g d'acétyl acétate d'éthyle puis après agitation du mélange visqueux obtenu, repos pendant 30 mn à la température ordinaire. Après traitement par l'eau, extraction à l'éther, lavage de la couche éthérée, séchage sur Na_2SO_4 et évaporation du solvant, obtention de 2,45 g d'une huile qui se transforme rapidement en un solide jaune pâle constitué d'après le spectre de RMN par un mélange des deux isomères géométriques. On obtient l'un des deux isomères à l'état pur après trituration du mélange avec 15 cm^3 d'alcool à 0° et filtration. Rdt 45%, F= 65-66°.

Spectre de RMN (solution dans CCl_4): δ_{CH}= 7,53 δ_{COCH_3}= 2,30, $\delta_{C_2H_5}$: triplet et quadruplet centrés à 1,36 et 4,32. L'addition d'un peu de HCl gazeux à cette solution provoque l'apparition progressive d'une deuxième série de signaux (δ_{CH}=7,56, δ_{COCH_3}= 2,40, quadruplet et triplet déplacés de 2 cps environ vers les champs forts) avec corrélativement diminution de l'intensité des signaux précédents. A l'équilibre qui s'établit au bout de 40 mn environ à 40°, les deux isomères géométriques sont en proportions voisines; en prolongeant l'observation, on note l'apparition progressive de deux nouveaux signaux à 2,48 et 6,30 dus probablement à un début de cyclisation.

Carbéthoxy-4 tétrachloro-1,1,7,7 heptatriène-1,4,6 one-3

CCl_2=CH-CH=C(CO_2Et)-CO-CH=CCl_2

On fait passer pendant 1 h 30 un courant de HCl sec, dans un mélange de 3,15 g de CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2Et (0,015 mole) et de 2 g de CCl_2=CH-CHO (0,016 mole) puis abandonne une nuit à température ambiante. La solution jaune obtenue où surnagent des gouttelettes d'eau, traitée par l'eau, extraite à l'éther, lavée à l'eau et séchée sur Na_2SO_4, donne après évaporation du solvant 4,67 g d'une huile jaune que l'on transforme directement en pyrone.

Spectre IR (CCl_4): ν_{CO}= 1710 et 1676, $\nu_{C=C}$= 1586 et 1566 cm^{-1}.

Spectre de RMN (CCl_4): on distingue facilement les protons des groupements CO-CH=CCl_2 (δ= 6,93 et 6,98) et les triplets et les quadruplets des groupements C_2H_5 des deux isomères (séparés par 2 cps environ); les autres protons éthyléniques donnent un système AB centré à 7,31 (J= 12 cps) pour l'un des isomères, un signal unique (δ= 7,41) pour l'autre. L'addition d'un peu de CF_3-CO_2H à la solution permet de transformer ce dernier signal dû à une équivalence fortuite en un deuxième système AB (J= 11,5 cps).

Carbéthoxy-5 dichlorovinyl-6 pyrone-2

On chauffe à reflux pendant 3 heures, une solution de 4,10 g du cétoester brut précédent, 80 cm^3 d'acide acétique glacial, 8 cm^3 de HCl concentré et 4 cm^3 d'eau. La solution jaune est versée dans l'eau ; on isole par filtration, 2,64 g de cristaux blanc-jaunâtre F = 70-73° (Rdt 76,5 % par rapport à l'ester CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2Et initial). Après recristallisation dans 10 cm^3 d'un mélange hydroalcoolique à 20 % d'eau : 2,04 g, F = 73,5-75°.

Analyse $C_{10}H_8Cl_2O_4$; calc. % : Cl 27,00

Tr. : 26,84

Spectre de RMN (CCl_4) : CH=CCl_2 δ = 7,84 ; CH=CH système AB, δ = 7,86 et 6,24, J = 10 cps.

Spectre IR (CCl_4) : ν_{CO}= 1759 et 1715, $\nu_{C=C}$= 1624, 1571 et 1515 cm^{-1}.

Carbéthoxy-4 pentachloro-1,1,6,7,7 heptatriène-1,4,6 one-3

CCl_2=CCl-CH=C(CO_2Et)-CO-CH=CCl_2

Au mélange de 3,15 g de CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2Et (0,015 mole) et de 2,4 g de CCl_2=CCl-CHO (0,015 mole) refroidi vers -10°, on ajoute goutte à goutte et en agitant 0,75 cm^3 de H_2SO_4 concentré. Après trituration de l'huile épaisse obtenue, celle-ci est laissée 20 mn à température ambiante, puis diluée et extraite à l'éther ; on obtient par évaporation du solvant 5,18 g d'une huile jaune orange, indistillable sans décomposition même sous un vide de 0,2 mm.

Spectre de RMN (deutérioacétone) : δ_{CH}= 7,13 et 7,76 (isomère I), 7,31 et 7,69 (isomère II) ; deux systèmes quadruplet et triplet (C_2H_5), le deuxième décalé de 2,5 cps environ par rapport au premier.

Spectre IR (CCl_4) : ν_{CO}= 1729 F, 1700 m, 1682 f et 1659 m ; $\nu_{C=C}$= 1612 m, 1583 F, 1568 F et 1528 f cm^{-1}.

Carbéthoxy-5 chloro-3 dichlorovinyl-6 pyrone-2

Mode opératoire identique à celui de la préparation de la pyrone précédente, en mettant en oeuvre 4,5 g du cétoester brut précédent.

Obtention de 2,95 g de solide jaune pâle F= 98,5-102° (Rdt 76 % par rapport à l'ester CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2Et initial). Après recristallisation dans 12 cm^3 d'alcool à 95° : 2,60 g, cristaux jaune pâle, F= 103,5-104°5.

Analyse $C_{10}H_7Cl_3O_4$; calc. % : Cl 35,80

Tr. : 35,43

Spectre de RMN (CCl_4) : δ_{CH}= 7,80 et 7,95.

Spectre IR (CCl_4) : ν_{CO}= 1758 et 1719, $\nu_{C=C}$= 1618, 1566 et 1515 cm^{-1}.

Carbéthoxy-4 hexachloro-1,1,2,6,7,7 heptatriène-1,4,6 one-3

CCl_2=CCl-CH=C(CO_2Et)-CO-CCl=CCl_2

Au mélange de 3,7 g de CCl_2=CCl-CO-CH_2-CO_2Et (0,015 mole) et de 2,4 g de CCl_2=CCl-CHO (0,015 mole) refroidi vers -10°, on ajoute lentement, en agitant, 1,2 cm^3 de H_2SO_4 concentré. Après trituration de l'huile visqueuse obtenue, celle-ci est laissée une nuit à température ambiante (en flacon bouché), puis traitée par l'eau, extraite à l'éther, lavée à l'eau et séchée sur Na_2SO_4. Par évaporation du solvant, on obtient 5,26 g d'une huile orange qu'on transforme directement en pyrone.

Les spectres de ce produit brut mettent en évidence la formation prédominante d'un des deux isomères géométriques accompagné d'une petite quantité de l'autre isomère, d'ester initial et de pyrone.

Spectre IR (CCl_4) : $\nu_{C=C}$= 1611 (m) et 1527 (F) ; $\nu_{C=O}$= 1733 (F) 1700 (m) et 1680 (f) cm^{-1} ; ($\nu_{C=O}$ pyrone = 1774 cm^{-1}).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ_{CH}= 7,77 (isomère prédominant), 7,55 (2ème isomère) et 7,99 ppm (pyrone).

Carbéthoxy-5 chloro-3 trichlorovinyl-6 pyrone-2

On chauffe à reflux pendant 3 h un mélange de 5,1 g de l'ester brut précédent, 100 cm^3 de AcOH, 10 cm^3 de HCl concentré et 5 cm^3 d'eau. La solution refroidie est versée dans l'eau ; on obtient, par extraction à l'éther, 3,68 g (Rdt 76 %) d'une huile orange constituée par de la pyrone pratiquement pure (RMN). Après distillation : 2,16 g (44,6 % par rapport au cétoester initial), huile jaune d'or $Eb_{0,4}$= 143-145°, $n_D^{23,3}$ = 1,5741, $d_4^{23,3}$ = 1,5265.

Analyse $C_{10}H_6Cl_4O_4$; calc. % : Cl 42,72

tr. : 42,66

Spectre IR (CCl_4) : $\nu_{C=C}$= 1638, 1591 et 1526 ; $\nu_{C=O}$= 1775 et 1726 cm^{-1}.

Spectre de RMN (CCl_4) : δ_{CH}= 7,99 ppm ; C_2H_5 : quadruplet centré à 4,38 et triplet à 1,38 ppm.

Carbéthoxy-4 pentachloro-1,1,2,7,7 heptatriène-1,4,6 one-3

CCl_2=CH-CH=C(CO_2Et)-CO-CCl=CCl_2

Au mélange de 3,7 g de CCl_2=CCl-CO-CH_2-CO_2Et (0,015 mole) et de 3 g de CCl_2=CH-CHO (0,024 mole) refroidi vers -10°, on ajoute lentement et en agitant, 1,2 cm^3 de H_2SO_4 concentré. Après trituration de la pâte visqueuse obtenue, celle-ci est laissée 7 h à 0° (en flacon bouché), puis traitée à l'eau et extraite à l'éther. L'évaporation du solvant donne 5,25 g d'une huile orange que l'on

transforme directement en pyrone.

Spectre IR (CCl_4) : $\nu_{C=C}$= 1589 (m) ; $\nu_{C=O}$= 1727 (F) et 1684 (m) cm^{-1}.

Spectre de RMN (CCl_4). Dans le domaine des protons éthyléniques, le mélange des deux isomères géométriques obtenu devrait être caractérisé par deux systèmes AB. Si l'on peut repérer les quatre signaux de l'un de ces systèmes (doublets centrés à 7,69 et 7,03 ppm, J = 12 cps), on ne peut distinguer que les deux composantes centrales très voisines de l'autre système δ = 7,57 et 7,59 (le signal à 7,59 se superposant d'ailleurs avec l'un des quatre signaux précédents) ; l'addition de CF_3CO_2H permet, comme dans le cas de CCl_2=CH-CH=C(CO_2Et)-CO-CH=CCl_2, d'éloigner ces deux pics et de faire apparaître les deux autres composantes attendues (J = 12 cps comme pour l'autre système AB).

Carbéthoxy-5 trichlorovinyl-6 pyrone-2

Mode opératoire identique à celui de la préparation de la pyrone tétrachlorée précédente, en mettant en oeuvre 4,9 g de l'ester brut ci-dessus. Obtention de 3,64 g (Rdt 87 %) d'une huile brun clair (pratiquement pure en RMN) que l'on distille: $Eb_{0,3}$= 137-138°, Rdt 1,74 g (41,5 % par rapport au cétoester initial), huile jaune clair ; $n_D^{24,4}$ = 1,5594, $d_4^{24,4}$ = 1,4524.

Analyse $C_{10}H_7Cl_3O_4$; calc. % : Cl 35,80

tr. : 35,71

Spectre IR (CCl_4) : $\nu_{C=C}$= 1639, 1595 et 1549, $\nu_{C=O}$= 1774 et 1725 cm^{-1}.

Spectre de RMN (CCl_4). Système AB : δ = 6,42 et 7,89 ppm, J = 10 cps ; C_2H_5 : quadruplet centré à 4,36 et triplet à 1,37 ppm.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA TRANSPOSITION ALLYLIQUE DES SYSTEMES DIENIQUES POLYHALOGENES

CCl_2=CX-CHA-CH=CCl_2 (X= Cl ou H ; A= Cl, Br, OH ou OMe).

SYNTHESE D'ACIDES POLYENIQUES CONJUGUES.

Les possibilités d'utilisation en synthèse des aldéhydes et des cétones renfermant un groupement CCl_2=C-CO- sont nombreuses et variées. Ces composés permettent en particulier de préparer des dérivés susceptibles de subir une transposition allylique, impliquant en principe le passage d'une structure (I) à une structure (II)

$$\underset{(I)}{CCl_2{=}C(A){-}C{-}} \longrightarrow \underset{(II)}{CCl_2{-}C(A){=}C{-}}$$

le groupement migrant A étant par exemple, un halogène ou un hydroxyle.

Dans le cas de A=OH, ce type de transposition a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études. Il était en effet tentant de généraliser aux alcools dérivés de la dichloracroléine ou des dichlorovinylcétones, la réaction de transposition en aldéhydes des carbinols monochlorovinyliques décrite par JONES et WEEDON (28)

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}CH{=}CHCl \xrightarrow{\text{acide dilué}} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH\text{-}CHO$$

c'est-à-dire de préparer des acides α-éthyléniques selon le schéma

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}CH{=}CCl_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH\text{-}CO_2H$$

Les premiers essais de transposition d'alcools tertiaires ne furent pas en fait couronnés de succès et cet échec fut attribué à l'influence défavorable du deuxième chlore (4). Les études ultérieures que nous résumerons plus loin, montrèrent que l'on pouvait cependant réaliser dans certains cas la transposition avec de bons rendements et qu'il existait de grandes différences de comportement

des alcools polyhalogénovinylés selon leur classe (secondaire ou tertiaire), le nombre d'halogènes sur la double liaison (2 ou 3), la nature du milieu réactionnel (acide ou basique) et la nature des autres radicaux fixés sur la fonction alcool. Il nous a semblé intéressant d'étendre cette étude aux alcools dérivés des polyénones-3 que nous avons décrites dans les chapitres précédents, la transposition étant susceptible de conduire dans ce cas à des acides polyéniques conjugués

$$\rangle C=C-CHOH-CH=CCl_2 \longrightarrow \rangle C=C-CH=CH-CO_2H$$

Cette étude nous a également conduit à préciser le mécanisme de l'hydrolyse en acide par la mise en évidence de la formation préalable, jusque-là implicitement supposée, d'un chlorure d'acide.

Dans le cas de A = Cl ou Br, les études antérieures ont surtout mis en évidence des possibilités de transposition dans le sens (II) → (I), l'exemple le plus simple étant celui du trichloro-3,3,3 propène qui se transpose sous l'action de $AlCl_3$

$$CCl_3-CH=CH_2 \longrightarrow CCl_2=CH-CH_2Cl$$

et au cours de la plupart des réactions électrophiles, nucléophiles ou radicalaires (29) ; on obtient d'ailleurs directement le chlorure allylique par déshydratation d'un trichlorométhylcarbinol :

$$CCl_3-CHOH-CH_3 \longrightarrow CCl_2=CH-CH_2Cl.$$

On peut être ainsi conduit à considérer que les systèmes à groupement CCl_3 du type (II) sont généralement moins stables que les systèmes (I). Il faut toutefois se garder de généraliser ces observations, LE COQ et LEVAS (30 et 31) ayant pu montrer au cours d'une étude de l'aldéhyde trichlorocrotonique qu'une résonance peut stabiliser certains systèmes (II) : la transposition directe de cet aldéhyde n'a pu être observée, son oxydation en acide, sa bromuration, sa condensation avec le diméthylbutadiène conduisent aux produits normalement attendus ; par contre, les réactions de transformation du carbonyle faisant disparaître la conjugaison (réduction, action des magnésiens, synthèse diénique en présence de $AlCl_3$) s'accompagnent d'une transposition, par exemple :

$$CCl_3-CH=CH-CHO \xrightarrow{KBH_4} CCl_2=CH-CHCl-CH_2OH$$

Entre ces extrêmes (stabilisation par résonance du système II et transformation irréversible en un système I), il pouvait théoriquement exister

le cas intermédiaire d'un équilibre (I) $\rightleftarrows$ (II). Nous avons pu effectivement mettre en évidence un véritable équilibre de tautomérie de ce type dans le cas des pentahalogénopentadiènes $CCl_2=CH-CHX-CH=CCl_2$, par exemple dans le cas où X=Cl :

$$CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} CCl_3-CH=CH-CH=CCl_2$$

Cet équilibre se déplace dans le sens 1 lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique concentré qui transforme le groupement CCl_3 en CO_2H ou lorsque l'on additionne le brome en l'absence de solvant, le dérivé dibromé obtenu pouvant à son tour subir en milieu sulfurique une deuxième transposition allylique du même type :

$$CCl_3-CHBr-CHBr-CH=CCl_2 \longrightarrow [CCl_3-CHBr-CH=CH-CCl_2Br]$$

$$\longrightarrow CCl_3-CHBr-CH=CH-CO_2H$$

En raison de la présence de deux sortes d'halogènes, l'étude du dérivé X=Br fut beaucoup plus difficile : nous avons pu néanmoins mettre en évidence dans ce cas, grâce à la RMN, un équilibre de tautomérie mettant en jeu 3 ou 4 formes isomères.

I - PREPARATION D'ALCOOLS POLYINSATURES RENFERMANT UN GROUPEMENT CHOH-CH=CCl_2

Nous avons préparé sans difficulté et avec de bons rendements, les alcools suivants en réduisant par $AlLiH_4$ les cétones correspondantes :

$CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2$ 1

$CCl_2=CCl-CHOH-CH=CCl_2$ 2

$CCl_2=CH-CH=CH-CHOH-CH=CCl_2$ 3

$CCl_2=CCl-CH=CH-CHOH-CH=CCl_2$ 4

$C_6H_5-CH=CH-CHOH-CH=CCl_2$ 5

$C_6H_5-(CH=CH)_2-CHOH-CH=CCl_2$ 6

$C_6H_5-C\equiv C-CH=CH-CHOH-CH=CCl_2$ 7

Seuls les alcools 1 et 2 sont distillables sans décomposition ; pour les études d'hydrolyse, nous avons, dans les autres cas, utilisé le produit brut de la réduction après avoir vérifié sa structure par spectroscopie.

Signalons la remarquable propriété de l'alcool 1 (solide F 34-35°5) de se déshydrater lentement à la température ordinaire avec formation d'un liquide identifié par spectroscopie à son éther-oxyde

$$(CCl_2{=}CH)_2CH\text{-}O\text{-}CH(CH{=}CCl_2)_2.$$

Cette déshydratation, pratiquement totale au bout de 40 jours, est probablement catalysée par l'acide chlorhydrique résultant de la transposition d'une petite quantité de l'alcool en chlorure d'acide $CCl_2{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}COCl$.

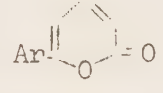
II - TRANSPOSITION ET HYDROLYSE DES ALCOOLS PRECEDENTS

Travaux antérieurs.- NESMEYANOV, ZAKHARKIN, JULIA et BULLOT, RAULET et LEVAS ont montré qu'il était possible de préparer des acides α-éthyléniques par hydrolyse en milieu acide des alcools secondaires* dérivés de la dichloro ou de la dibromacroléine

$$R\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CX_2 \xrightarrow{H_3O^+} R\text{-}CH{=}CH\text{-}CO_2H$$

lorsque le radical R est aromatique (15, 32, 33, 34) ou acétylénique (35), les alcools à radical saturé restant inaltérés dans ces conditions (33). A notre connaissance, aucune étude d'alcools à radical éthylénique n'avait été faite lorsque nous avons commencé nos travaux. Notons que si les alcools acétyléniques s'hydrolysent en acides dans le dioxanne légèrement sulfurique, ils subissent en milieu acide chlorhydrique-acide acétique une transposition de RUPE menant à une cétone diénique susceptible de se cycliser en pyrone si le chauffage se prolonge (13, 35, 36) :

$$CCl_2{=}CH\text{-}CHOH\text{-}C{\equiv}C\text{-}Ar \longrightarrow CCl_2{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}Ar$$

$$\longrightarrow$$ 

La transposition des trihalogénovinylcarbinols

$$R\text{-}CHOH\text{-}CX{=}CX_2 \longrightarrow R\text{-}CH{=}CX\text{-}CO_2H$$

est plus difficile (14, 33) et il est préférable pour préparer des acides α-éthy-

---

* Aucune transposition en milieu acide des alcools tertiaires dichlorovinylés quelle que soit la nature des radicaux ; la transformation en acides éthyléniques est possible par action de KOH alcoolique après protection de la fonction alcool par le dihydropyranne (37).

léniques α-halogénés à partir des trihalogénoacroléines, d'utiliser une méthode indirecte mise au point par LE CORRE et LEVAS (14) qui est applicable quelle que soit la nature du radical R (saturé, éthylénique, acétylénique ou aromatique):

$$CCl_2{=}CX{-}CHO \xrightarrow{ArONa} Ar{-}O{-}CCl{=}CX{-}CHO$$

$$\xrightarrow{RMgX} Ar{-}O{-}CCl{=}CX{-}CHOH{-}R \xrightarrow{HCO_2H} ArO{-}CO{-}CX{=}CH{-}R$$

$$\xrightarrow{H_2O} CO_2H{-}CX{=}CH{-}R$$

Transposition en chlorure d'acide. - La transformation des alcools dichlorovinylés en acide a été le plus souvent réalisée en chauffant l'alcool avec un mélange de HCl concentré et d'acide acétique. Cette méthode suppose implicitement le passage par un chlorure d'acide mais ce stade n'avait jamais été, à notre connaissance, mis en évidence:

$$R{-}CHOH{-}CH{=}CCl_2 \xrightarrow{H^+} R{-}\underset{\underset{H\quad H}{O^+}}{CH}{-}CH{=}CCl_2$$

$$\xrightarrow{-H_2O} R{-}\overset{+}{C}H{-}CH{=}CCl_2 \longleftrightarrow R{-}CH{=}CH{-}\overset{+}{C}Cl_2$$

$$\xrightarrow{H_2O} R{-}CH{=}CH{-}COCl \xrightarrow{H_2O} R{-}CH{=}CH{-}CO_2H$$

Une modification du mode opératoire permet d'arrêter la réaction à ce stade: nous avons pu ainsi isoler les chlorures d'acide intermédiaires, en chauffant avec une trace de H_2SO_4 concentré les alcools C_6H_5-CHOH-CH=CCl_2 (Rdt en chlorure de 40% après 1 h de chauffage à 110-120° et distillation), CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2 (75%) et CCl_2=CCl-CHOH-CH=CCl_2 (88,5%). Dans ce dernier cas, les spectres IR montrent que l'on obtient un mélange des deux chlorures isomères

$$CCl_2{=}CCl{-}CH{=}CH{-}COCl \text{ et } CCl_2{=}CH{-}CH{=}CCl{-}COCl$$

dans lequel le premier dérivé prédomine: cette observation est en accord avec les résultats de l'hydrolyse de cet alcool.

Hydrolyse. - Tous les alcools préparés à partir des polyénones-3 ont pu être transformés en acides de structure *trans* ou *trans-trans* à l'exception de 6 (résinification) et de 7 (isomérisation). Le tableau I donne les rendements après 1 h 30 de chauffage avec un mélange HCl-CH_3CO_2H.

TABLEAU I

alcool	acide obtenu	Rdt
1	$CCl_2=CH-CH=CH-CO_2H$	96%
2	$CCl_2=CCl-CH=CH-CO_2H$ + $CCl_2=CH-CH=CCl-CO_2H$	70
3	$CCl_2=CH-(CH=CH)_2-CO_2H$	90
4	$CCl_2=CCl-(CH=CH)_2-CO_2H$	33
5	$C_6H_5-(CH=CH)_2-CO_2H$	27

L'étude de la transposition de l'alcool 2 était particulièrement intéressante puisque dans ce cas, la réaction pouvait mener à deux acides isomères:

$$CCl_2=CCl-CHOH-CH=CCl_2 \begin{cases} \nearrow CCl_2=CCl-CH=CH-CO_2H & 6 \\ \searrow CO_2H-CCl=CH-CH=CCl_2 & 7 \end{cases}$$

Comme attendu, l'acide 6 prédomine: nous avons pu isoler du mélange d'acides obtenu avec un rendement global de 70%, l'acide 6 avec un rendement (par rapport à l'alcool initial) de 45 à 54% selon les essais et l'acide 7 avec un rendement de 7% (voir partie expérimentale). L'acide 6 n'avait pas encore été décrit; nous l'avons préparé pour comparaison à partir de la trichloracroléine par la méthode de Réformatsky (Rdt en ester éthylique de 48%) et par la méthode de Wittig (86% en ester). Il additionne facilement le brome pour donner un dérivé qui a été récemment utilisé au laboratoire pour préparer le trichlorovinylacétylène (15):

$$CCl_2=CCl-CHBr-CHBr-CO_2H \xrightarrow{NaCO_3H} CCl_2=CCl-CH=CHBr \quad (cis)$$

$$\xrightarrow{OH^-} CCl_2=CCl-C\equiv CH$$

Dans les mêmes conditions, l'alcool acétylénique 7, vinylogue de $C_6H_5-C\equiv C-CHOH-CH=CCl_2$, s'isomérise comme ce dernier en cétone (Rdt 29%):

$$C_6H_5-C\equiv C-CH=CH-CHOH-CH=CCl_2 \longrightarrow C_6H_5-CO-(CH=CH)_2-CH=CCl_2$$

Ce solide jaune a pu être également préparé par réaction de Friedel et Crafts (Rdt 25%) en utilisant le chlorure préparé par action de $SOCl_2$ sur l'acide obtenu par hydrolyse de l'alcool 3. Nous avons signalé dans le premier chapitre qu'il ne se cyclise pas en milieu acide.

Notons, pour terminer, que Mme M. LEVAS a pu récemment (38) généraliser les réactions de transposition précédentes à la préparation de l'acide chloro-2 muconique

$$CCl_2=CH-CO-CH=CCl-CO_2Me \xrightarrow{KBH_4} CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl-CO_2Me$$

$$\xrightarrow{H_2SO_4} CO_2H-CH=CH-CH=CCl-CO_2H$$

III - PREPARATION ET ISOMERISATION DE $CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2$

On pouvait craindre, a priori, que ce composé ne puisse être préparé à partir de l'alcool secondaire correspondant: PREVOST, BIDON et MIGINIAC (39) ont montré en effet que l'action d'un hydracide, de PCl_3 et de PBr_3 sur les alcools α,α'-diéthyléniques menait uniquement aux composés transposés, par exemple:

$$CH_2=CH-CHOH-CH=CH_2 \xrightarrow{HX} CH_2=CH-CH=CH-CH_2X;$$

de plus un résultat analogue a été observé par ROEDIG et BECKER (2) pour un bis-(trichlorovinyl)-carbinol:

$$CCl_2=CCl-CHOH-CCl=CCl_2 \xrightarrow{PCl_5} CCl_2=CCl-CH=CCl-CCl_3,$$

ces auteurs signalant d'autre part que l'action de PBr_3 sur cet alcool mène peut-être à un mélange de bromures isomères sans pouvoir élucider complètement le problème, les composés obtenus se décomposant à la distillation.

Nous avons pu en fait obtenir le chlorure "normalement" attendu avec un excellent rendement (86%) en abandonnant pendant 48 h à -10° un mélange d'alcool $CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2$ et de HCl concentré. Le spectre de RMN de ce liquide, analogue à celui de l'alcool de départ, est bien caractéristique d'un système AB_2 (huit signaux entre 5,27 et 6,05 ppm, J= 9,6 Hz); son spectre IR comporte une bande C=C à 1610 cm^{-1}.

Ce chlorure ne renferme qu'une faible quantité de produit transposé (quelques pour-cent) probablement formé au cours de la distillation; conservé vers -20° sa composition reste inchangée même au bout de 6 mois. *On observe par contre, à température plus élevée, une isomérisation partielle aboutissant dans tous les cas à un même mélange* renfermant 26 à 28% environ de dérivé (II), cette limite étant atteinte au bout de 2 mois et demi à température ordinaire, 10 jours à 80-85° et 3 à 4 h à 140°.

$$\underset{(I)}{CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2} \rightleftharpoons \underset{(II)}{CCl_2=CH-CH=CH-CCl_3}$$

Cette évolution se traduit par l'apparition sur le spectre infrarouge d'une deuxième bande C=C à 1577 cm^{-1} et d'une bande CH=CH *trans* à 961 cm^{-1} et

sur le spectre de RMN d'une deuxième série de huit signaux entre 6,13 et 7,08 ppm attribuable à un système AMX de caractéristiques J_{AM}= 10,0 Hz, J_{MX}= 14,3 Hz et $J_{AX} \neq$ o. il n'y a aucun chevauchement des spectres de RMN des deux isomères: cette heureuse circonstance a facilité les déterminations de composition quantitative de leur mélange par intégration (*voir figure I*)

Le mélange équilibré de (I) et de (II) qui distille sur deux degrés ($Eb_{0,5}$= 56-58°) n'est pas séparable par distillation mais il est possible, en fractionnant arbitrairement, d'obtenir en fin d'opération une fraction plus riche en (II) que le mélange initial (37%); abandonnée 3 mois à température ordinaire ou chauffée quelques heures à 140°, cette fraction évolue comme prévu: diminution de la concentration de (II) jusqu'à obtention de la valeur limite de 28%.

Nous avons également étudié l'action de PCl_5 sur le même alcool à 100-105°: on obtient directement le mélange en équilibre des deux chlorures (Rdt 79%).

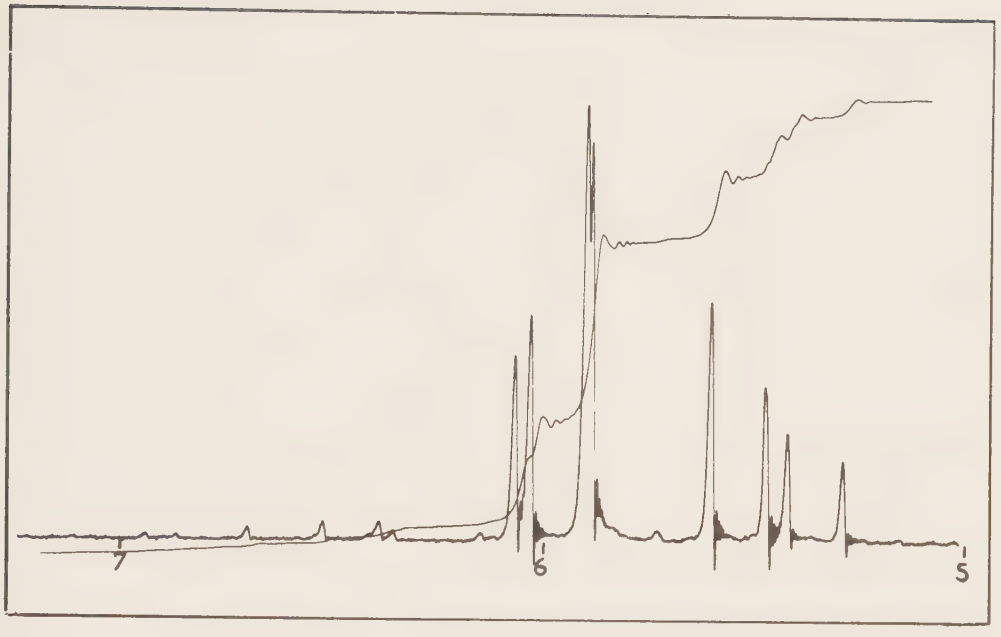
L'équilibre est déplacé vers la droite lorsque l'on dissout le pentachloropentadiène dans l'acide sulfurique concentré à température ordinaire et l'on obtient par dilution de la solution un acide identique à celui obtenu par hydrolyse de l'alcool CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2 (Rdt 75,5%):

$$CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2 \xrightarrow[\text{puis } H_2O]{H_2SO_4} CCl_2=CH-CH=CH-CO_2H$$

Par contre, la substitution nucléophile du chlore allylique par MeO^- (réalisable par simple action de la potasse méthanolique) conduit avec un bon rendement (80%) à l'éther-oxyde normalement attendu CCl_2=CH-CH(OMe)-CH=CCl_2 (structure vérifiée par RMN); sous l'action de H_2SO_4 concentré, cet éther se transforme comme le pentachloropentadiène de départ en acide CCl_2=CH-CH=CH-CO_2H.

IV - PREPARATION ET ISOMERISATION DE CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2

Préparation analogue à celle du dérivé pentachloré: action d'une solution commerciale de HBr à 48% pendant 48 h à -10° sur l'alcool correspondant (Rdt 87%). Le spectre de RMN qui confirme sa structure (système AB_2, J= 10,2 Hz), met également en évidence la présence d'une petite quantité d'impureté non séparable par distillation dont le spectre ne correspond pas à celui du produit de transposition comme l'on pourrait s'y attendre; la proportion de ce composé inconnu restera d'ailleurs pratiquement inchangée au cours des essais d'isomérisation décrits ci-après.



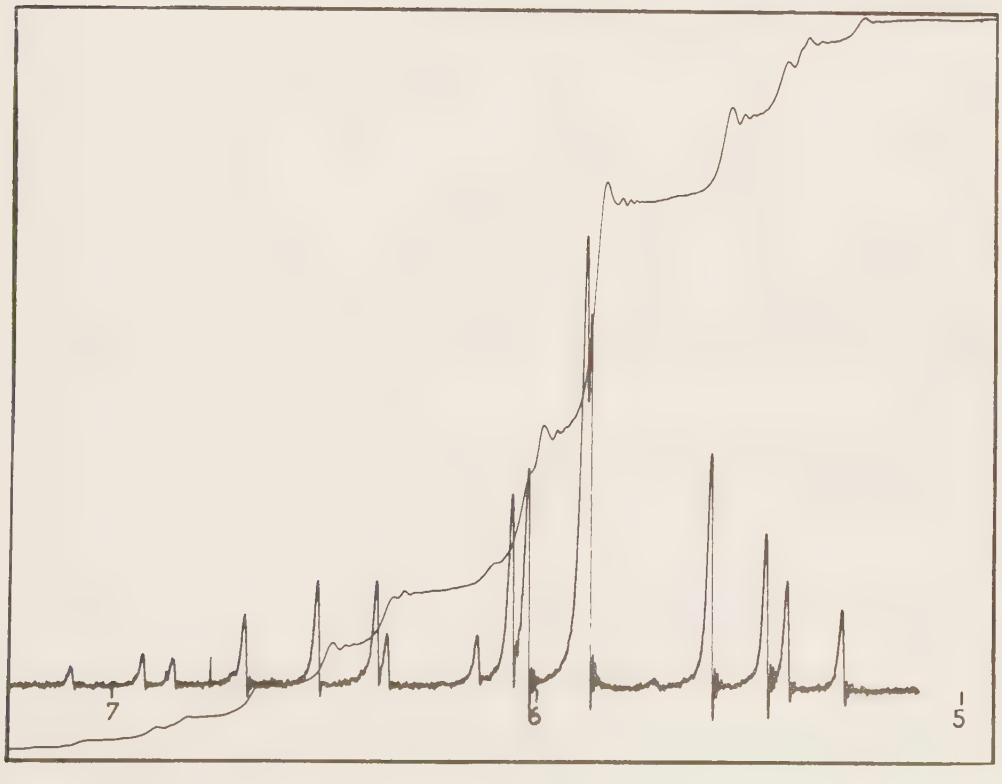


Fig. 1 - Spectres de CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2
fraichement préparé
et après3 h de chauffage à 140° (mélange en équilibre)

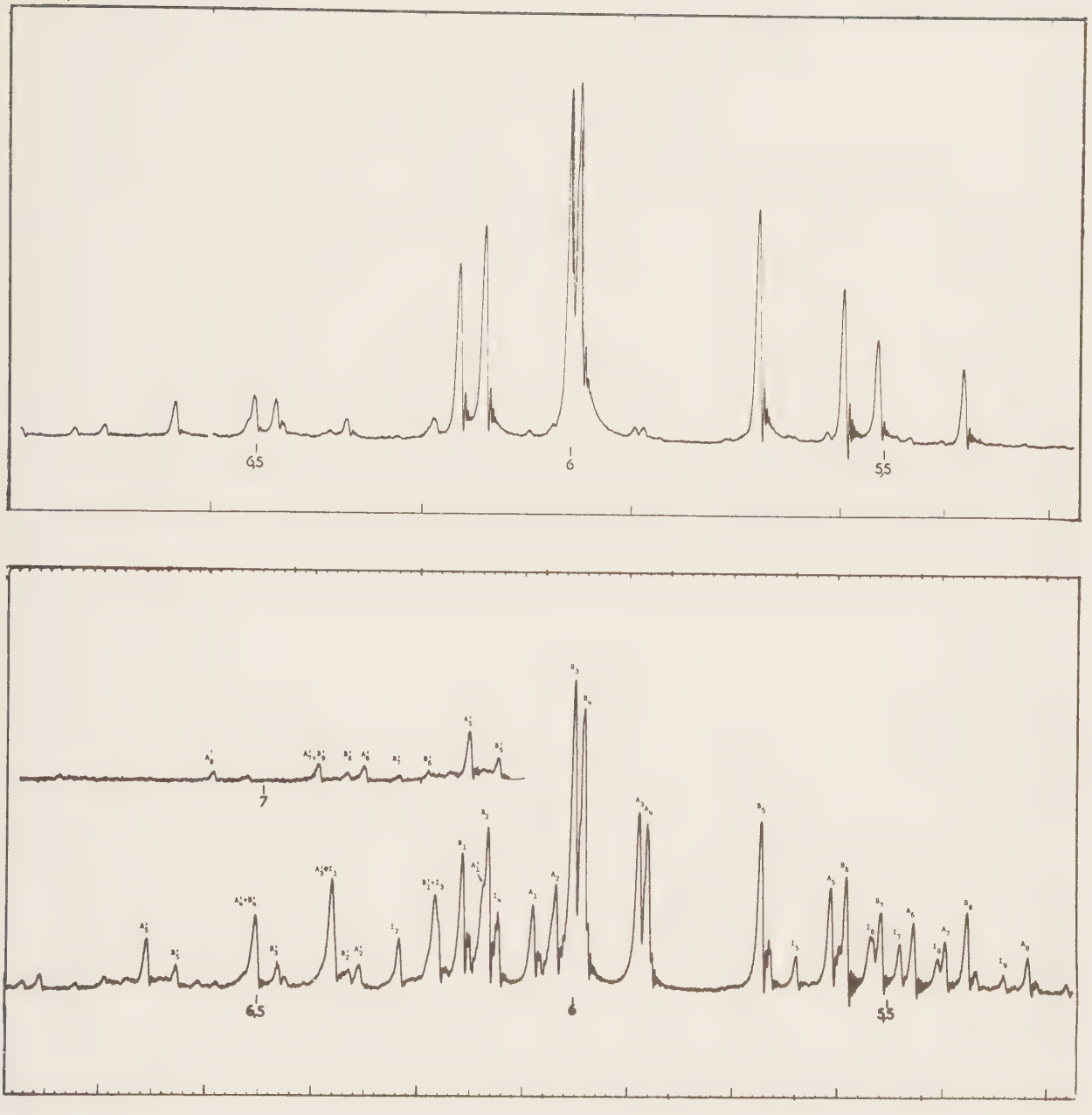


Fig. 2 - Spectres de CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2

fraichement préparé

et après 6 jours de chauffage à 86°

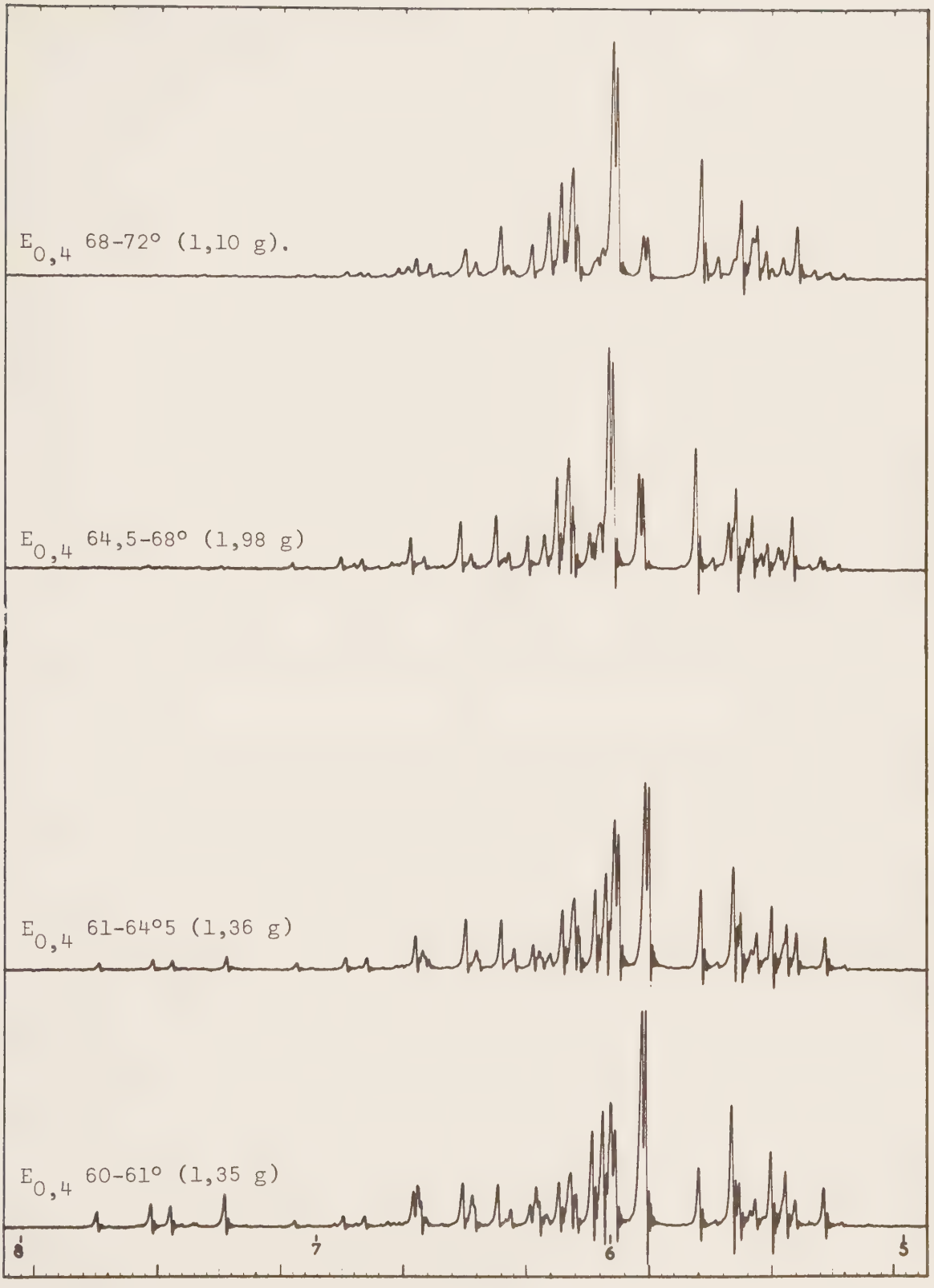


Fig. 3 - Spectres des fractions de distillation d'un échantillon de CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2 chauffé 2 h 30 à 86° en présence d'une trace de H_2SO_4

Le composé CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2 est stable à température ordinaire : spectre inchangé au bout de trois mois. A température plus élevée par contre, il y a apparition sur le spectre de RMN d'un très grand nombre de signaux supplémentaires dont l'intensité croît jusqu'à obtention d'un état d'équilibre atteint au bout de 5 à 6 jours à 86° *(fig. 2)*. Une trace de H_2SO_4 catalyse cette transformation et permet d'atteindre, à 86°, le même état d'équilibre au bout de 3 h seulement.

La distillation ne permet pas de séparer le mélange obtenu $E_{0,4}$ 60-72° ; il est toutefois possible, comme dans l'étude précédente, d'obtenir en fractionnant arbitrairement, des mélanges renfermant en proportions différentes les divers composés formés. La comparaison des spectres de ces fractions *(voir figure 3)* nous a permis de classer les divers signaux du spectre du mélange initial en plusieurs groupes, et de mettre en évidence un équilibre entre trois ou quatre formes tautomères :

$$CCl_2\text{=CH-CHBr-CH=}CCl_2 \rightleftharpoons CCl_2Br\text{-CH=CH-CH=}CCl_2$$
(I) (II)

$$\rightleftharpoons CClBr\text{=CH-CHCl-CH=}CCl_2 \rightleftharpoons CClBr\text{=CH-CH=CH-}CCl_3$$
(III) (IV)

Le spectre de la figure 2 peut être interprété de la façon suivante :

a) signaux B_1 à B_8 : bromure initial inchangé ;

b) signaux B' : impureté du bromure initial ;

c) signaux A_1 à A_8 : ce spectre du type AB_2, qui semble résulter d'une translation vers les champs forts du spectre du produit initial, est pratiquement superposable au spectre du dérivé CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2 étudié dans le paragraphe précédent : on peut donc l'attribuer au tautomère (III) CClBr=CH-CHCl-CH=CCl_2, bien que dans ce composé les deux protons éthyléniques ne soient plus théoriquement rigoureusement équivalents. C'est le principal isomère formé au cours de la transposition : le mélange en équilibre en renferme approximativement 0,38 mole pour 0,62 mole de (I) (détermination par intégration des signaux B_3, B_4, A_3 et A_4) ;

d) signaux A'_1 à A'_8 : ce spectre, superposable à celui du composé CCl_3-CH= CH-CH=CCl_2, met en évidence la présence des composés (II) ou (IV) ou leur mélange, ces deux composés devant avoir des spectres très voisins ;

e) enfin, il se forme en quantité nettement moindre un ou plusieurs composés non identifiés (signaux I) qui se concentrent lors de la distillation dans les fractions de queue ; lorsque l'isomérisation est catalysée par H_2SO_4, il peut également y avoir formation par hydrolyse d'une trace de CCl_2=CH-CH=CH-COCl dont la présence explique en particulier l'apparition sur le spectre de RMN de la

fraction de tête *(voir figure 3)* d'un quadruplet entre 7 et 8 ppm (proton en 3).

L'action de la potasse méthanolique et de H_2SO_4 concentré sur CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2 donnent des résultats analogues à ceux obtenus dans le cas du pentachloropentadiène ; on obtient respectivement

CCl_2=CH-CH(OCH_3)-CH=CCl_2 (Rdt 82 %)

et CCl_2=CH-CH=CH-CO_2H (Rdt 84 %)

V - CONDENSATION DE CCl_2=CH-CHX-CH=CCl_2 AVEC LE BENZENE.

$$CCl_2=CH-CHX-CH=CCl_2 + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} CCl_2=CH-CH(C_6H_5)-CH=CCl_2 + HX$$

Il ne s'agit pas d'une réaction de Friedel et Crafts classique, comme le laissent déjà supposer les conditions opératoires (condensation facile à basse température (5-6°) et en présence d'une quantité catalytique de $AlCl_3$), mais plutôt d'une réaction d'addition à la double liaison CH=CH de la forme tautomère suivie d'un départ d'hydracide : on obtient, en effet, dans le cas de X=Br, un départ simultané de HCl et de HBr conformément à cette hypothèse :

$$CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2 \longrightarrow CCl_2Br-CH=CH-CH=CCl_2$$

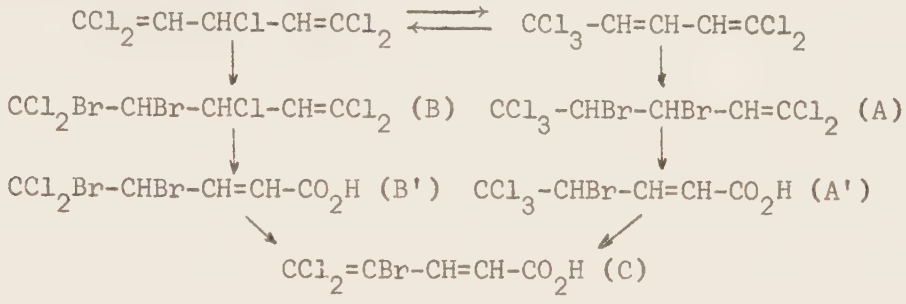
$$\xrightarrow{ArH} CCl_2Br-CH_2-CHAr-CH=CCl_2 \begin{cases} \nearrow CCl_2=CH-CHAr-CH=CCl_2 + HBr \\ \searrow CClBr=CH-CHAr-CH=CCl_2 + HCl \end{cases}$$

Il est donc indispensable, pour obtenir un composé facilement purifiable, d'utiliser le chlorure X=Cl : cette condensation mène, dans ce cas, avec un rendement de 76 %, à un liquide incolore distillant sur un degré dont la structure a été confirmée par RMN (spectre AB_2, J= 9,5 Hz).

VI - ACTION DU BROME SUR CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2.

Ce composé, en solution dans CCl_4, n'additionne facilement qu'une mole de brome par mole, même lorsqu'on utilise un gros excès de ce réactif. *La réaction, au sein de ce solvant, mène à un mélange des dérivés d'addition avec transposition* A *et d'addition sans transposition* B en proportions variables selon la température : par exemple, 70 % de A pour 30 % de B, après un reflux pendant 4 h d'une solution renfermant 2,75 moles de brome par mole de chlorure (dosage par intégration du spectre de RMN, les doublets et quadruplets relatifs aux protons sp_3 des deux isomères ne se chevauchant pas). Ces deux isomères sont des solides,

apparemment isomorphes, qui ne sont séparables, ni par cristallisation, ni par distillation qui s'accompagne d'ailleurs, même sous faible pression, d'une décomposition partielle avec libération de brome et formation d'une petite quantité d'un liquide identifié par son spectre au dérivé CCl_3-CH=CH-CH=CCl_2.



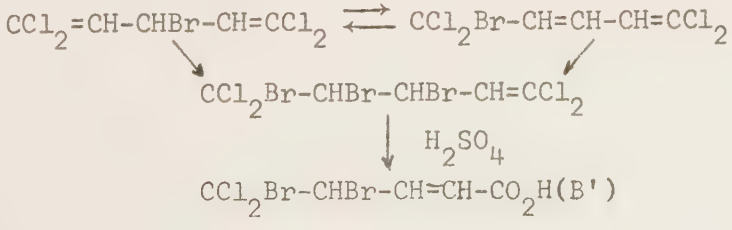
L'action de H_2SO_4 concentré vers 60° sur ce mélange conduit, à la suite de transpositions allyliques analogues à celles observées dans le cas des pentahalgénopentadiènes, au mélange des acides A' et B', également non séparables par cristallisation fractionnée mais que l'on peut transformer, par action de la soude N/10, en l'acide diénique C (les spectres de RMN de cet acide mettent toutefois en évidence la présence d'une petite quantité de CClBr=CBr-CH=CH-CO_2H, résultant de la déchlorhydratation d'une partie de l'acide B').

Il est possible de préparer un composé A ne renfermant qu'une faible quantité de B (quelques pour-cent) *en opérant en l'absence de solvant* et en ajoutant le brome (1,1 mole/mole) au chlorure préalablement chauffé vers 100°. Le composé A ainsi obtenu avec un rendement de 64 % après recristallisation, permet de préparer un acide A' ne renfermant que quelques pour-cent d'acide B' (Rdt 91 %) puis un acide C pratiquement pur (Rdt 97 %).

Nous avons vérifié que l'acide C était bien identique à l'acide préparé par hydrolyse de l'ester résultant de la condensation de CCl_2=CBr-CHO avec l'ylure $(C_6H_5)_3P$=CH-CO_2Et ; l'acide B' a été préparé à l'état pur dans l'étude suivante.

VII - ACTION DU BROME SUR CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2

Cette étude fut plus facile que la précédente, l'addition directe conduisant au même dérivé que l'addition avec transposition :



Les autres formes tautomères n'interviennent apparemment pas dans les conditions de la réaction (au sein du CCl_4). Le dérivé d'addition, isolé avec un rendement de 77 %, est transformé par H_2SO_4 concentré en l'acide éthylénique B' qui n'avait pu être isolé de son mélange avec l'acide CCl_3-CHBr-CH=CH-CO_2H (A') dans l'étude précédente ; les spectres de RMN de ces deux acides ne diffèrent que par la position des doublets relatifs aux protons en 4 centrés respectivement à $\delta_{B'}$ = 5,21 et $\delta_{A'}$ = 5,17 ppm.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des alcools : R-CHOH-CH=CCl_2

Dans tous les cas on utilise 0,4 mole de $LiAlH_4$ par mole de cétone. On ajoute lentement la solution de cétone dans l'éther anhydre (5 à 15 cm^3 par g selon la solubilité) à une solution éthérée de $LiAlH_4$ (7 à 11 g par litre), bien agitée et maintenue vers -40°. On poursuit après l'addition l'agitation pendant 30 mn à la même température puis verse en agitant dans une solution d'acide sulfurique 2 N refroidie à - 5° ; la couche éthérée est agitée avec de l'acide sulfurique 2 N, puis avec de l'eau, sèchée et évaporée.

Seuls les alcools R = CCl_2=CH ou CCl_2=CCl sont distillables sans décomposition ; dans les autres cas, l'obtention de l'alcool attendu a été vérifiée par spectroscopie de l'huile obtenue après évaporation de l'éther ; spectres IR : voir tableau II.

1° - Tétrachloro-1,1,5,5 pentadiène-1,4 ol-3 CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2.

Réduction de 9 g de cétone ; Rdt après distillation : 7,68 g (84 %), solide blanc, $Eb_{1,2}$ = 85-86°, F = 34-35°5 ; F après recristallisation dans 70 cm^3 d'éther de pétrole (refroidissement à -10°) : 35,5-36°.

2° - Pentachloro-1,1,2,5,5 pentadiène-1,4 ol-3 CCl_2=CCl-CHOH-CH=CCl_2.

Réduction de 14,3 g de cétone ; Rdt après distillation : 12 g (83 %), liquide incolore, $Eb_{0,2}$ = 78-79°.

Acides R-CH=CH-CO_2H *et dérivés*

Ces acides ont été préparés par hydrolyse des alcools R-CHOH-CH=CCl_2 selon le mode opératoire général décrit ci-après. Ils ont été également dans quelques cas préparés pour comparaison par d'autres méthodes. Structures vérifiées par IR (voir tableau II) et par RMN qui permet d'attribuer au groupement CH=CH en α du CO_2H la configuration *trans*.

On chauffe au reflux pendant 1 h 30 un mélange d'alcool (produit brut de la réduction de la cétone correspondante lorsque celui-ci n'est pas distillable sans décomposition), d'acide acétique glacial (5 à 15 cm^3 par g d'alcool), d'acide chlorhydrique concentré (2 cm^3 par g) et d'eau (1 cm^3 par g). Après refroidissement, on précipite l'acide en versant le mélange dans l'eau (sauf dans le cas de R = CCl_2=CCl) ; selon le cas l'acide est isolé par filtration et recristallisé ou extrait par de l'éther que l'on agite ensuite avec une solution saturée de $NaHCO_3$ (cas de R = CCl_2=CH et C_6H_5-CH=CH).

TABLEAU II

Spectres IR des alcool R-CHOH-CH=CCl_2
et des acides R-CH=CH-CO_2H
ν en cm^{-1} ; solutions dans CCl_4 (sauf indication)

R	alcools	acides	
	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
CCl_2=CH	1626-1613	1690	1626F-1577m
CCl_2=CCl	1626-1600	1686 (a)	1620F-1540 (a)
CCl_2=CH-CH=CH	1615-1584	1685F-1717m (b)	1617m-1600m-1557m (b)
CCl_2=CCl-CH=CH	1619-1568	1685m-1719F (a)	1620m-1591f-1531m (a)
C_6H_5-CH=CH	1617	1685 (b)	1620F-1594f (b)
C_6H_5-C≡C-CH=CH	1618 (c)		
C_6H_5-CH=CH-CH=CH	1615		
CCl_2=CH-CH=CCl-CO_2H		1700	1600F-1559m

(a) suspension dans le nujol ; (b) solution dans CH_2Cl_2 ; (c) $\nu_{C\equiv C}$ = 2203.

Dans le cas de l'hydrolyse des alcools non distillables, les rendements en acides ont été calculés par rapport à la cétone initiale.

1° Acide dichloro-5,5 pentadiène-2,4 oïque CCl_2=CH-CH=CH-CO_2H (*trans*).

a) par hydrolyse de 1,9 g d'alcool. Rdt : 1,37 g (96 %), solide blanc F (eau) = 128°.

b) par oxydation de l'aldéhyde CCl_2=CH-CH=CH-CHO. Agitation pendant 4 h de 2 g d'aldéhyde préparé par la méthode de BULLOT (46) avec une suspension d'oxyde d'argent obtenue en précipitant une solution de 6,75 g de $AgNO_3$ dans 100 cm^3 d'eau par 38,9 cm^3 de NaOH N.

Après acidification par HCl, on isole l'acide par extraction avec de l'éther qu'on agite ensuite avec une solution saturée de $NaHCO_3$. Rdt : 1,53 g d'un solide jaune sale que l'on recristallise dans l'eau : F = 128°, 0,59 g (27 %), spectre IR rigoureusement identique à celui de l'acide précédent.

Analyse $C_5H_4Cl_2O_2$; calc. % : Cl 42,51
tr. : 42,05

P.M. par acidimétrie : th. 167, tr. 167,4.

Spectre de RMN dans CCl_4 : quadruplet centré à δ = 7,58 ; doublets centrés à δ = 6,64 (J = 11 cps) et à δ = 6,01 (J = 15,5 cps).

Transformation en chlorure d'acide. Chauffage pendant 30 mn à 100° d'un mélange de 6,54 g d'acide et de 5,6 g de $SOCl_2$. Rdt 6,53 g (90 %) $E_{0,8}$ = 59-59°5, $n_D^{22,6}$ = 1,5998, $d_4^{22,6}$ = 1,4244.

2° Acide trichloro-4,5,5 pentadiène-2,4 oïque CCl_2=CCl-CH=CH-CO_2H *(trans).*

a) par hydrolyse. La méthode générale fut modifiée pour permettre la séparation des deux acides isomères formés.

On chauffe à douce ébullition pendant 1 h 30 un mélange de 20,9 g d'alcool, 100 cm^3 d'acide acétique, 40 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré et 20 cm^3 d'eau. Après repos pendant 2 h 30 à la température ordinaire on sépare par filtration 7,45 g d'acide CCl_2=CCl-CH=CH-CO_2H, F = 170-174°, (Rdt 45 %) ; F après recristallisation dans un grand volume d'eau bouillante (300 cm^3 par g d'acide) : 174,5-175°5.

Analyse $C_5H_3Cl_3O_2$; calc. % : Cl 52,85
tr. : 52,33

P.M. par acidimétrie : th. 201,5 ; tr. 201,2

Spectre de RMN dans la deutérioacétone : système AB, δ = 7,83 et 6,46, J = 15 cps.

Après séparation des cristaux de l'acide précédent, le filtrat est concentré sous vide jusqu'à sec à l'évaporateur rotatif et le résidu solide orangé obtenu (8,9 g) additionné d'un léger excès de soude N (35 cm^3) en présence de phtaléine et en chauffant légèrement pour faciliter la salification. Après séparation par décantation d'une couche insoluble brunâtre (3 g environ), la solution sodique abandonnée une nuit laisse cristalliser 2,33 g d'un sel de sodium que l'on filtre et décompose par 20 cm^3 de HCl N : on obtient ainsi 1,98 g d'acide brut F = 122-129° coloré en brun par un peu de goudron que nous avons purifié de la façon suivante : sa suspension dans 40 cm^3 d'eau fut neutralisée par la soude N (8,95 cm^3), filtrée (séparation d'un peu de goudron), extraite au benzène et enfin soumise à une précipitation fractionnée par HCl N ajouté par fractions de 3 cm^3 ; nous avons ainsi obtenu successivement 3 fractions de 0,49 g (F 87 à 120°), 0,60 g (F 125-131°) et 0,53 g (F 126-131°).

Les deux dernières fractions réunies (1,13 g soit un Rdt de 7 % en acide CCl_2=CH-CH=CCl-CO_2H) furent recristallisées dans 70 cm^3 d'éther de pétrole : 0,68 g F 130-131°5 (litt. F 128-130°).

Spectre de RMN dans CCl_4 : système AB, δ = 7,76 et 6,98, J = 11 cps.

La totalité des 0,68 g fut transformée en chlorure d'acide (dont le spectre IR était nécessaire pour l'identification des produits obtenus par action de H_2SO_4 sur CCl_2=CCl-CHOH-CH=CCl_2) par chauffage avec 2,35 g de $SOCl_2$ pendant

2 h à 80-90° puis distillation sous vide dans un microappareil ne permettant pas une détermination précise du point d'ébullition. La pureté du chlorure CCl_2=CH-CH=CCl-COCl obtenu fut vérifiée par acidimétrie après hydrolyse (P.M. th. 220 ; tr. 219,2).

Après séparation des 2,33 g de sel de sodium, l'acidification du filtrat permit d'isoler 1,70 g d'un mélange des deux acides diéniques. Le rendement global en acides de la transposition est donc de l'ordre de 70 %, le reste étant constitué par des goudrons et des fractions non acides non étudiées.

b) par la méthode de Réformatsky.

Dans un ballon de 500 cm^3 plongé dans un bain à 110° et contenant 20,2 g de zinc en copeaux fraichement décapés par HCl, on ajoute en agitant légèrement le tiers d'un mélange de 50 g de trichloracroléine, 43 g de bromacétate d'éthyle et 50 cm^3 de benzène anhydre ; après démarrage de la réaction, le reste du mélange est ajouté goutte à goutte en 45 mn ; on agite encore 2 h 30 à 110° puis, après refroidissement dans la glace, hydrolyse par 250 cm^3 d'acide sulfurique à 10 % ; la couche benzénique est lavée avec de l'acide sulfurique à 5 %, du bicarbonate de sodium à 2 %, puis de l'eau. Rdt en hydroxyester CCl_2=CCl-CHOH-CH_2-CO_2Et : 41,55 g (53,5 %) $Eb_{0,4}$ = 100-102° ; $n_D^{20,6}$ = 1,4998.

L'hydroxyester précédent est déshydraté par $SOCl_2$: à une solution refroidie à 0° de 41,3 g d'hydroxyester dans 13,6 g de pyridine, on ajoute peu à peu 20,8 g de $SOCl_2$ puis chauffe 1 h à 100-110° et 2 h 30 à 125-135° pour parachever le dégagement de SO_2. On verse le produit noirâtre obtenu dans l'eau, extrait à l'éther, lave, sèche et distille. Rdt 35,3 g d'ester diénique CCl_2=CCl-CH=CH-CO_2Et, $Eb_{0,2}$ = 72-73°, n_D^{20} = 1,5402, dont le spectre IR est identique à celui de l'ester préparé par action de l'alcool sur CCl_2=CCl-CH=CH-COCl. Son hydrolyse en acide a été réalisée en le chauffant à reflux pendant 8 h avec 700 cm^3 de HCl à 50 %. Rdt en acide F = 175-176° après recristallisation dans l'eau : 23,5 g soit 37 % par rapport à la trichloracroléine de départ.

c) par la réaction de Wittig (action de $(C_6H_5)_3P$=CH-CO_2Et sur la trichloracroléine) (15)

Le phosphorane a été préparé selon la méthode de DENNEY et ROSS (40) : à 180 g de triphénylphosphine (0,69 mole) en solution dans 900 cm^3 de benzène anhydre, on ajoute goutte à goutte et sous forte agitation, 117 g (0,7 mole) de bromacétate d'éthyle. Après 24 h d'agitation, le sel obtenu est filtré, essoré, puis dissous dans le minimum d'eau. L'addition de soude à 20 % par petites fractions jusqu'au virage de la phénolphtaléine, précipite le phosphorane que l'on

filtre, sèche à l'étuve vers 50°, puis recristallise dans l'acétate d'éthyle. Rendement après recristallisation : 206 g (86 %) ; F = 127-129°.

A 101,6 g (0,29 mole) de carbéthoxyméthylènephosphorane, en solution dans 600 cm^3 de benzène anhydre, on ajoute par petites portions et avec agitation 46,5 g (0,29 mole) de trichloroacroléine fraîchement redistillée. Après 3 h de reflux, on évapore le benzène sous pression réduite, agite le résidu avec de l'hexane, puis filtre l'oxyde de triphénylphosphine formé. La solution de l'ester dans l'hexane, abandonnée quelques heures au réfrigérateur laisse encore déposer un peu de $(C_6H_5)_3PO$, qu'on sépare par filtration. Rdt en ester CCl_2=CCl-CH=CH-CO_2Et après élimination de l'hexane et distillation : 57,5 g (86 %), E_1 83°, n_D^{22} 1,5430.

Comme dans la méthode précédente l'hydrolyse en acide fut réalisée en chauffant au reflux jusqu'à dissolution (environ 8 h) un mélange de 28,5 g de l'ester précédent, 300 cm^3 d'eau et 300 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement à la température ordinaire, l'acide cristallise en fines et longues aiguilles. Rdt après recristallisation dans 500 cm^3 de CCl_4 : 17,8 g (70,5 %) F 175-176°.

Chlorure d'acide : chauffage 3 h au reflux d'un mélange de 20 g d'acide et de 55 cm^3 de $SOCl_2$. Rdt : 19,85 g (91 %), $Eb_{0,3}$ = 58,5-59°, liquide incolore cristallisant au réfrigérateur, n_D^{21} = 1,6045, d_4^{21} = 1,5534.

Analyse $C_5H_2OCl_4$, calc. % : Cl 64,54

tr. : 64,14

P.M. par acidimétrie : th. 220 ; tr. 221,65

Ester éthylique : par action de l'alcool sur le chlorure d'acide. Liquide incolore, $Eb_{0,6}$ = 76-77°, n_D^{21} = 1,5434.

Anilide CCl_2=CCl-CH=CH-CO-NH-C_6H_5 : addition d'aniline à une solution du chlorure d'acide dans l'éther en refroidissant sous un courant d'eau. Recristallisée dans un mélange de 9 parties d'alcool à 95° et 1 partie d'eau. F = 206°5.

3° Acide phényl-5 pentadiène-2,4 oïque C_6H_5-$(CH=CH)_2$-CO_2H *(trans-trans).*

Hydrolyse de 2,1 g d'alcool. Rdt : 0,45 g (27 %), solide blanc, 165-166°. [litt. 165° (41)]

P.M. par acidimétrie : th. 174, tr. 174,25.

Spectre identique à celui d'un échantillon authentique préparé par condensation de l'aldéhyde cinnamique avec le malonate d'éthyle (42).

4° Acide dichloro-7,7 heptatriène-2,4,6 oïque CCl_2=CH-$(CH=CH)_2$-CO_2H *(trans-trans).*

Hydrolyse de 3 g d'alcool. Rdt : 2,1 g d'un solide beige F = 158-162°

(90 %). Après recristallisation dans CCl_4 : 1,6 g aiguilles blanches, F = 164-164°75 (68 %) (litt. (43) F = 163-163°5).

Analyse $C_7H_6Cl_2O_2$, calc. % : Cl 36,79
tr. : 36,53

P.M. par acidimétrie : th. 193, tr. 193,5

Transformation en chlorure d'acide : chauffage au reflux pendant 1 h 30 d'un mélange de 6 g d'acide et de 15 g de $SOCl_2$, puis distillation. Rdt : 6,1 g (93 %), liquide jaune pâle, Eb_1 = 108-109° cristallisant facilement, F après recristallisation dans l'éther de pétrole (refroidissement à -20°) : 45-46°, aiguilles jaune très pâle.

P.M. par acidimétrie : tr. 211,6, th. 211,5.

Spectre IR dans CCl_4 : ν_{CO} = 1751 ; $\nu_{C=C}$ = 1550 et 1600 cm^{-1}.

5° Acide trichloro-6,7,7 heptatriène-2,4,6 oïque $CCl_2=CCl-(CH=CH)_2-CO_2H$ *(trans-trans).*

Hydrolyse de 6,1 g d'alcool ; obtention de 4,7 g de solide pâteux ocre que l'on recristallise dans 150 cm^3 de CCl_4. Rdt : 1,69 g (33 %), aiguilles blanches F = 197-199°. Après nouvelle recristallisation F = 199-200°.

Analyse $C_7H_5Cl_3O_2$, calc. % : Cl 46,81
tr. : 46,53

P.M. par acidimétrie : th. 227,5, tr. 228,8

Acide trichloro-4,5,5 dibromo-2,3 pentène-4 oïque

$CCl_2=CCl-CHBr-CHBr-CO_2H$

A 4 g d'acide $CCl_2=CCl-CH=CH-CO_2H$ (0,02 mole) dissous à chaud dans 1 litre de CCl_4, on ajoute après refroidissement une solution de 4 g de brome (0,025 mole) dans 150 cm^3 de CCl_4. Après 48 h de repos à température ordinaire, on obtient par évaporation 7,2 g de solide blanc-jaunâtre que l'on recristallise dans 60 cm^3 de CCl_4. F = 175-176°5 ; Rdt : 5,95 g (83 %) ; après nouvelle recristallisation F = 176-176°5.

Dichloro-7-7 phényl-1 heptatriène-2,4,6 one-1

$CCl_2=CH-CH=CH-CH=CH-CO-C_6H_5$

1° A partir du chlorure d'acide $CCl_2=CH-(CH=CH)_2-COCl$. A une suspension bien agitée de 1,78 g de $AlCl_3$ (0,0134 mole) dans 10 cm^3 de benzène anhydre, on ajoute à température ordinaire, une solution de 3,05 g (0,0144 mole) du chlorure d'acide dans 10 cm^3 de benzène ; on poursuit l'agitation pendant 1 h 30 à 60° puis verse

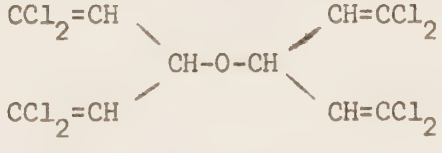
la solution brun sombre sur de la glace. Après extraction à l'éther et évaporation des solvants, on obtient 4,3 g de solide brun rougeâtre que l'on chauffe au reflux avec 80 cm^3 d'hexane ce qui permet la séparation d'un insoluble brun. L'évaporation de l'hexane donne un solide rouge orange que l'on recristallise dans 15 cm^3 de méthanol avec traitement au noir animal : 0,91 g (25 %), cristaux jaune orange, F = 115-119°. F après nouvelle recristallisation : 118,5-120° (litt. (44) F = 119-120°), jaune d'or.

Analyse $C_{13}H_{10}Cl_2O$, calc. % : Cl 28,06
tr. : 27,98

Spectre IR dans CCl_4 : $\nu_{C=O}$ = 1658 ; $\nu_{C=C}$ = 1550, 1576 et 1595 cm^{-1}.

2° A partir de l'alcool C_6H_5-C≡C-CH=CH-CHOH-CH=CCl_2. On chauffe à léger reflux pendant 1 h 45 un mélange de 5,2 g d'alcool (produit brut de la réduction par $AlLiH_4$ de la cétone correspondante), 110 cm^3 de AcOH, 11 cm^3 de HCl concentré et 5 cm^3 d'eau. On précipite en versant la solution noirâtre dans l'eau 4,80 g d'un solide ocre que l'on recristallise dans 8 cm^3 de CCl_4 (refroidissement à 0°). Rdt 1,61 g (29 %), cristaux jaune d'or F = 117,5-119°5 ; après nouvelle recristallisation F = 118,5-119°5. Spectres IR et RMN rigoureusement identiques à ceux du produit obtenu par la méthode précédente.

Oxyde de bis (β,β-dichlorovinyl-1 dichloro-3,3 allyle)



7 g de CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2 sont conservés en tube scellé à température ordinaire pendant 40 jours ; le liquide jaune obtenu, surmonté de gouttelettes d'eau est dissous dans l'éther et séché sur Na_2SO_4. On obtient par distillation 0,5 g de chlorure d'acide CCl_2=CH-CH=CH-COCl $Eb_{0,14}$ = 40-45°, puis 4,40 g de liquide jaune pâle (66 %) $Eb_{0,14}$ = 120-122°, $Eb_{0,22}$ = 138-139°, $n_D^{23,7}$ = 1,5484 ; $d_4^{23,7}$ = 1,5427.

Analyse $C_{10}H_6Cl_8O$, calc. % : Cl 66,66
tr. : 65,68

Spectre de RMN : voir tableau IV.

Spectre IR dans CCl_4 : $\nu_{C=C}$ = 1615 cm^{-1}.

Transposition des alcools en chlorures d'acide

1°- Cas du tétrachloro-1,1,5,5 pentadiène-1,4 ol-3.

$$CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2 \longrightarrow CCl_2=CH-CH=CH-COCl + HCl$$

On chauffe cet alcool avec une petite quantité de H_2SO_4 concentré (2 à 10 mg par g d'alcool): il se déclanche lorsque la température du mélange atteint 125° environ, une vive réaction exothermique qui dure quelques mn avec libération de HCl (dans un essai mettant en jeu 5 g d'alcool et 30 mg de H_2SO_4, la température s'est élevée brusquement de 125 à 175°). La réaction calmée, on maintient le mélange à 130° pendant 30 mn environ puis distille directement le chlorure d'acide sous pression réduite (Rdt 74-76%).

Bien que le chlorure ainsi obtenu ait des constantes (point d'ébullition, indice, densité, masse moléculaire par acidimétrie) identiques à celles du chlorure préparé par action de $SOCl_2$ sur l'acide correspondant, son spectre IR y révèle la présence d'une impureté caractérisée par deux bandes d'intensité variable selon les essais vers 7,2 et 12,3 µ. La formation de cette impureté résulte de la température relativement élevée atteinte au cours de la transposition: il suffit en effet, de porter à 150-160° pendant 1 h 30 le chlorure préparé par $SOCl_2$ pour faire apparaître sur le spectre ces deux bandes supplémentaires. Ce composé non identifié est légèrement plus volatil que le chlorure d'acide: en redistillant très lentement un chlorure impur (dont la totalité distille sur un intervalle de 1°), nous avons constaté sur les spectres des fractions successivement recueillies que les bandes devenaient de moins en moins intenses jusqu'à disparaître pour la dernière fraction.

2° Cas du pentachloro-1,1,2,5,5 pentadiène-1,4 ol-3. Transposition effectuée selon le mode opératoire précédent (on n'observe pas dans ce cas de vive réaction exothermique). On obtient, avec un rendement de 88,5% après 1 h 30 de chauffage à 130° et distillation, un liquide $Eb_{0,55}$= 61,5-65° qui est un mélange des chlorures $CCl_2=CCl-CH=CH-COCl$ et $CCl_2=CH-CH=CCl-COCl$ comme le montre la comparaison de son spectre IR avec ceux des chlorures préparés par action de $SOCl_2$ sur les acides correspondants. Par hydrolyse, ce liquide donne un mélange d'acides F= 115-165° duquel nous avons pu extraire par recristallisation 60% d'acide $CCl_2=CCl-CH=CH-CO_2H$ F= 175-176°.

Pentachloro-1,1,3,5,5 pentadiène-1,4

CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2

On maintient pendant 48 h à -10° un mélange de 10,3 g de CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2 et de 80 cm^3 de HCl concentré : l'alcool solide se transforme en une huile incolore ; le mélange réactionnel est versé dans l'eau glacée, extrait à l'éther, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 et distillé. Rdt 9,6 g (86 %), liquide incolore odorant $Eb_{0,4}$ = 56,5-57°, $n_D^{19,6}$ = 1,5425, $d_4^{19,6}$ = 1,5183.

Analyse $C_5H_3Cl_5$, calc. % : Cl 73,80

tr. : 73,24

Spectres RMN et IR et évolution par chauffage : voir partie théorique et tableaux III et IV.

Action de H_2SO_4. On agite pendant 20 mn à température ordinaire 1 g de dérivé et 15 cm^3 de H_2SO_4 concentré puis verse la solution vert foncé obtenue sur de la glace. On isole par filtration 0,52 g (75,5 %) d'acide CCl_2=CH-CH=CH-CO_2H F = 126-128° identique (spectre IR) à l'acide préparé à partir de CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2.

Bromo-3 tétrachloro-1,1,5,5 pentadiène-1,4

CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2

Mode opératoire identique au précédent en utilisant un mélange de 6,2 g de CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2 et de 100 cm^3 de HBr à 48 %. Rdt 6,94 g (87 %), liquide jaune clair très odorant. $Eb_{0,4}$ = 64-64°5 ; $Eb_{1,5}$ = 78,5-79°5 ; n_D^{21} = 1,5752 ; d_4^{21} = 1,7630.

Analyse $C_5H_3Cl_4Br$, calc. % : Cl 49,82, Br 28,07.

tr. : 49,44 27,50

Spectres RMN et IR et évolution par chauffage : voir partie théorique et tableaux III et IV.

Action de H_2SO_4. Mode opératoire identique au précédent. Rdt à partir de 1 g : 0,49 g (84 %) d'acide CCl_2=CH-CH=CH-CO_2H.

Action de PCl_5 *sur* CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2.

On ajoute, par fractions, 3,25 g de PCl_5 à 3,5 g d'alcool refroidi dans la glace (vive réaction), puis chauffe 30 mn à 100-105° le liquide obtenu. On verse sur de la glace, puis extrait à l'éther. Rdt après lavage à l'eau, séchage sur Na_2SO_4 et distillation : 2,99 g (79 %), $Eb_{0,62}$ = 58-60°. Les spectres montrent que le liquide est un mélange en équilibre des deux isomères CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2 et CCl_3-CH=CH-CH=CCl_2.

Tétrachoro-1,1,5,5 méthoxy-3 pentadiène-1,4

CCl_2=CH-CH(OCH_3)-CH=CCl_2

1° A partir du bromure CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2. A une solution de 5,2 g de ce dérivé (0,018 mole) dans 60 cm^3 de méthanol, agitée et refroidie dans la glace, on ajoute en 3 h environ une solution de 1,02 g de KOH (0,018 mole) dans 60 cm^3 de méthanol, puis on poursuit l'agitation à 0° jusqu'à neutralisation (30 mn). La solution qui renferme un précipité de KBr est versée dans l'eau puis extraite à l'éther. Rdt après distillation : 3,53 g (82 %).

2° A partir du chlorure CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2. Mode opératoire analogue. Rdt 80 %.

Liquide incolore $Eb_{0,35}$ = 59,5-60°5 , $Eb_{1,8}$ = 67-68°, n_D^{22} = 1,5099 ; d_4^{22} = 1,3988.

Analyse $C_6H_6Cl_4O$, calc. % : Cl 60,16

tr. : 58,71

Spectres IR et RMN : voir tableaux III et IV.

Action de H_2SO_4. Un mélange de 2,0 g de dérivé et de 20 cm^3 de H_2SO_4 concentré est agité pendant 20 mn dans un bain d'eau glacée puis 45 mn à température ordinaire. On précipite l'acide CCl_2=CH-CH=CH-CO_2H formé en versant la solution jaune obtenue sur de la glace. Rdt 0,91 g (64,5 %).

Tribromo-3,4,5 tétrachloro-1,1,5,5 pentène-1

CCl_2=CH-CHBr-CHBr-CCl_2Br

A une solution de 9,4 g (0,033 mole) de CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2 dans 50 cm^3 de CCl_4, on ajoute en une seule fois en agitant et à l'abri de la lumière, une solution de 25 g de brome (0,156 mole) dans 100 cm^3 de CCl_4 puis porte au reflux pendant 2 h 30. L'évaporation de CCl_4 et du brome en excès donne un résidu de 14,9 g, liquide orangé dont on sépare par distillation une fraction de 11,4 g $Eb_{0,1}$ = 106-109° qui cristallise par amorçage ou refroidissement (Rdt 77 %). F après recristallisation dans l'éther de pétrole à -20° (2 cm^3 par g) : 45-46°, cristaux blancs compacts.

Analyse $C_5H_3Cl_4Br_3$, calc. % : Cl 31,91 Br 53,93

tr. : 31,97 52,88

Spectres IR et RMN : voir tableaux III et IV.

Acide dibromo-4,5 dichloro-5,5 pentène-2 oïque

CCl_2Br-CHBr-CH=CH-CO_2H

On agite un mélange de 4,8 g de CCl_2=CH-CHBr-CHBr-CCl_2Br et de 60 cm^3

d'acide sulfurique concentré chauffé à 65-67° pendant 9 h ; on obtient en versant la solution limpide orangée obtenue sur de la glace des cristaux blancs que l'on isole par filtration et lave à l'eau : 2,65 g (75 %), F = 98-101°5. Après recristallisation dans l'éther de pétrole : 1,9 g de petites paillettes blanches, F = 101-103° ; après une nouvelle recristallisation : F = 102-103°5.

Analyse $C_5H_4Cl_2Br_2O_2$, calc. % : 21,71 Br 48,93
tr. : 22,22 47,65

Spectres IR et RMN : voir tableaux III et V.

Dibromo-3,4 pentachloro-1,1,5,5,5 pentène-1

CCl_3-CHBr-CHBr-CH=CCl_2

A 13,65 g de CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2 (0,057 mole) préalablement chauffé à 98-100° pendant 1 h, on ajoute à l'abri de la lumière en 3 mn et en agitant 10,1 g de brome (0,063 mole) : la température du mélange atteint 118° ; après 10 mn supplémentaires d'agitation, addition de CCl_4 puis évaporation de ce solvant et du brome en excès sous vide, on obtient 22,8 g d'un liquide jaune orangé épais que l'on fait cristalliser en refroidissant sa solution dans 20 cm^3 d'éther de pétrole à -20°. Rdt 14,55 g (64 %), prismes blancs F = 39,5-40°5 ; après nouvelle recristallisation : F = 40,5-41°.

Analyse $C_5H_3Cl_5Br_2$, calc. % : Cl 44,32 Br 39,95
tr. : 43,17 40,93

Spectres IR et RMN : voir tableaux III et V.

Acide bromo-4 trichloro-5,5,5 pentène-2 oïque

CCl_3-CHBr-CH=CH-CO_2H

On chauffe en agitant 11,3 g de CCl_3-CHBr-CHBr-CH=CCl_2 et 140 cm^3 d'acide sulfurique concentré à 60-61° pendant 5 h. L'acide est précipité en versant la solution orangée sur de la glace, filtré puis lavé à l'eau : 6,6 g, solide blanc F = 71-83° (la majeure partie entre 76 et 79°) que l'on recristallise dans 15 cm^3 d'éther de pétrole : Rdt 5,6 g (78 %). F (microscope à platine chauffante) : la majeure partie fond entre 77 et 79°5 ; si on laisse refroidir avec la fusion partielle à 79°5, la cristallisation amorcée par les quelques cristaux restants conduit à une deuxième forme allotropique F = 84-86°.

Analyse $C_5H_4Cl_3BrO_2$, calc. % : Cl 37,70 Br 28,32
tr. : 36,84 27,63

Spectres IR et RMN : voir tableaux III et V.

Acide bromo-4 dichloro-5,5 pentadiène-2 oïque

CCl_2=CBr-CH=CH-CO_2H

1° A partir de CCl_3-CHBr-CH=CH-CO_2H. On ajoute lentement 180 cm^3 de soude aqueuse N/10 à une solution de 2,50 g de CCl_3-CHBr-CH=CH-CO_2H (0,00885 mole) dans 200 cm^3 d'alcool à 50 %, puis agite 2 h à température ordinaire. Après acidification par de l'acide sulfurique 0,5 N, filtration et lavage à l'eau, on isole 2,12 g de solide blanc F = 187-190° (Rdt 97 %), que l'on recristallise dans un mélange hydroalcoolique à 30 % d'alcool : F = 189-189°5, 1,73 g, spectre IR rigoureusement identique à celui de l'acide préparé par la réaction de Wittig.

Analyse $C_5H_3Cl_2BrO_2$, calc. % : Cl 28,82 Br 32,52

tr. : 28,41 33,26

P.M. par acidimétrie : calc. : 246 , tr. 246,4

Spectre IR : voir tableau III.

Spectre de RMN (CD_3-SO-CD_3) : système AB, δ_A = 7,63, δ_B = 6,33, J=15 Hz.

2° Par la réaction de Wittig (action de $(C_6H_5)_3$P=CH-CO_2Et sur la dichlorobromoacroléine CCl_2=CBr-CHO).

L'halogénoacroléine a été préparée par la méthode de E. et M. LEVAS (5).

On ajoute à température ordinaire et en agitant 7 g d'aldéhyde à une solution de 11,94 g de phosphorane dans 70 cm^3 de benzène anhydre ; l'aldéhyde se dissout rapidement avec échauffement. Après une agitation de 15 mn à température ordinaire puis de 1 h à 45-50°, on évapore le solvant et extrait du résidu par de l'hexane, 9,40 g de CCl_2=CBr-CH=CH-$CO_2C_2H_5$ (Rdt 100 %) : cristaux blancs F = 33-35°5 ; après recristallisation dans l'alcool à 95 % à -20° : 7,72 g (82 %), fines aiguilles, F = 35-36°, $Eb_{0,7}$ = 91-91°5.

L'hydrolyse en acide fut réalisée en chauffant au reflux un mélange de 6 g d'ester et de 100 cm^3 d'acide chlorhydrique à 50 % pendant 4 h 30. On sépare par filtration 5,6 g d'acide souillé d'un peu d'ester que l'on purifie par un traitement au bicarbonate. Rdt 4,5 g d'acide F = 188-189° (84 %).

Tétrachloro-1,1,5,5 phényl-3 pentadiène-1,4

CCl_2=CH-CH(C_6H_5)-CH=CCl_2

On ajoute goutte à goutte à une suspension bien agitée et maintenue vers 0° de 0,70 g de $AlCl_3$ finement pulvérisé dans 40 cm^3 de benzène anhydre, une solution de 22 g de CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2 dans 100 cm^3 du benzène. Après 4 h d'agitation, la solution benzénique brun foncé est versée sur de la glace, puis distillée après les traitements habituels. Rdt : 19,50 g (76 %), liquide incolore,

$Eb_{2,5}$ = 134-135°, $n_D^{21,4}$ = 1,5732, $d_4^{21,4}$ = 1,3525.

Analyse $C_{11}H_8Cl_4$, calc. % : Cl 50,35

tr. : 50,18

Spectres IR et RMN : voir tableaux III et IV.

TABLEAU III

Spectres IR des pentahalogénopentadiènes et de leurs dérivés

ν en cm^{-1} ; solutions dans CCl_4 (sauf indication)

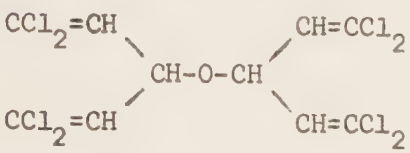
	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=O}$
CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2	1610	
CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2	1613	
CCl_2=CH-CH(OCH_3)-CH=CCl_2	1613 et 1623	
CCl_2=CH-CH(C_6H_5)-CH=CCl_2	1613	
CCl_2=CH-CHBr-CHBr-CCl_2Br	1613	
CCl_2=CH-CHBr-CHBr-CCl_3	1610	
CCl_2=CBr-CH=CH-CO_2H *	1536 et 1621	1692
CCl_2=CBr-CH=CH-CO_2Et	1531 et 1621	1718
CCl_2Br-CHBr-CH=CH-CO_2H	1653	1706
CCl_3-CHBr-CH=CH-CO_2H	1653	1709

* suspension dans le nujol.

TABLEAU IV

Spectres RMN des dérivés $CCl_2=CH-CHR-CH=CCl_2$

(solutions dans CCl_4 ; spectres du type AB_2*)

	δ_A	δ_B	J_{AB}
$CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2$	5,45	5,94	9,6 cps
$CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2$	5,57	6,06	10,2
$CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2$	5,24	5,89	8,4
$CCl_2=CH-CH(OMe)-CH=CCl_2$**	4,79	5,80	8,4
	5,01	5,78	8,6
$CCl_2=CH-CH(C_6H_5)-CH=CCl_2$	4,78	5,89	9,5

* Spectres à 8 raies ; si on les numérote de 1 à 8 dans le sens des déplacements chimiques croissants : $\nu_A=\nu_3$, $\nu_B=(\nu_5+\nu_7)/2$, $J=(\nu_4+\nu_8-\nu_1-\nu_6)/3$.

** δ_{OCH_3} = 3,28

TABLEAU V

Spectres RMN du type AMX*

(solutions dans CCl_4)

	δ_A	δ_M	δ_X	J_{AM}	J_{AX}
$CCl_2=CH-CH=CH-CCl_3$	6,88	6,25	6,43	14,3 cps	10,0 cps
$CCl_2=CH-CH=CH-CO_2H$	7,48	5,93	6,54	15,4	11,0
$CCl_2=CH-CH=CH-COCl$	7,58	6,22	6,68	14,9	11,0
$CCl_2=CH-CHBr-CHBr-CCl_3$	5,70	4,99	6,46	2,1	10,0
$CCl_2=CH-CHBr-CHBr-CCl_2Br$	5,74	5,01	6,46	2,0	10,0
$CCl_2=CH-CHCl-CHBr-CCl_2Br$	5,61	4,99	6,36	2,0	9,7
$CCl_2Br-CHBr-CH=CH-CO_2H$	7,15	6,13	5,21	15,3	9,4
$CCl_3-CHBr-CH=CH-CO_2H$	7,15	6,13	5,17	15,3	9,4

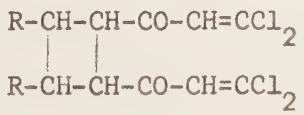
* par convention dans ce tableau, A correspond au proton donnant un quadruplet et X au proton du groupement $CH=CCl_2$ (sauf pour les deux derniers composés pour lesquels X correspond au proton de CHBr) ; δ_A, δ_M et δ_X : centres des multiplets correspondants ; $J_{MX} \leqslant 0,2$ cps.

CHAPITRE IV

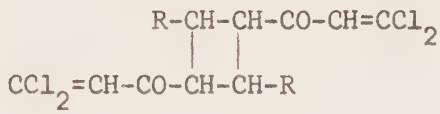
PHOTODIMERISATION DE QUELQUES PENTADIENONES-3 ET HEPTATRIENONES-3 POLYCHLOREES

Les cétones R-CH=CH-CO-CH=CCl_2, dont nous avons décrit la préparation dans le premier chapitre, se dimérisent facilement lorsque R= C_6H_5, C_6H_5-C≡C, CCl_2=CH ou CCl_2=CCl ; il suffit, par exemple, d'abandonner pendant deux jours et en agitant de temps en temps, une couche mince de la cétone pour laquelle R= C_6H_5, pour observer la transformation de ce solide jaune d'or en un photodimère blanc, obtenu à l'état pur après une seule recristallisation dans CCl_4. Ces dimérisations ont été réalisées à la lumière du jour en évitant, lorsque le temps est ensoleillé, une exposition à la lumière solaire directe qui provoquerait un net brunissement (lorsque R= C_6H_5-C≡C), une liquéfaction (R= CCl_2=CH) ou un ramolissement (R= CCl_2=CCl) du produit. Les tableaux I et II résument les caractéristiques des cétones initiales et de leurs photodimères. Nous n'avons, par contre, pas observé de dimérisation dans le cas des cétones R-CH=CH-CO-CCl=CCl_2 (R= C_6H_5 ou CCl=CCl_2) et dans le cas de la cétone CCl_2=CH-CH=C(CH_3)-CO-CH=CCl_2.

Les conditions expérimentales de la dimérisation, analogues à celles de la dimérisation bien connue de l'acide cinnamique en acide truxillique, conduit à envisager pour les dimères une formule du type 1 ou 2 résultant d'une cycloaddition [2 + 2] faisant intervenir la double liaison CH=CH de la cétone initiale



1



2

Cette hypothèse a été confirmée dans le cas de R= C_6H_5, C_6H_5-C≡C et CCl_2=CCl par l'analyse, la détermination de la masse moléculaire (méthode de Rast) et surtout par les études spectroscopiques. Les spectres de RMN sont, en particulier, caractérisés, comme dans le cas de l'acide truxillique*, par la présence vers 4 ppm d'un multiplet symétrique correspondant à 4 protons ; il est à noter que la forme de ce multiplet varie avec la nature du solvant : dans le cas de R= C_6H_5-C≡C, le multiplet observé dans le cas des solutions dans la deutérioacétone se réduit à un singulet dans le cas des solutions dans CCl_4 ou $CDCl_3$. Les

---

* Multiplet centré à 4,11 ppm (solution dans CD_3-SO-CD_3).

TABLEAU I

Dimères des cétones $R-CH=CH-CO-CH=CCl_2$

R	cétone initiale (a) F	λ_m	$10^{-3}\varepsilon$	Temps (b) d'irradiation	Photodimères Rdt (c)	F
C_6H_5	50-51°	316,5	21	2 j	86%	187,5-188°
$C_6H_5-C\equiv C$	84-86°	339,5	24	7	55	110,5-111°
$CCl_2=CCl$	63,5-64°5	313	23	4	79	115-116°
$CCl_2=CH$	53-54°	311,5	25	5	47,5	88-90°

(a) Spectres UV : solutions dans l'alcool à 95°, λ en nm.
(b) Durée totale de l'opération, nuits comprises.
(c) Rdt en produit pur, après recristallisation.

TABLEAU II

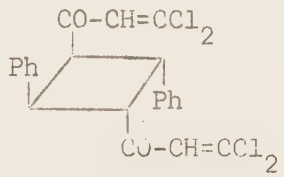
Caractéristiques spectroscopiques des photodimères

R	Spectre UV (a) λ_m	$10^{-3}\varepsilon$	Spectre IR (b) $\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	Spectre RMN (c) δ_{CH}	$\delta_{CH=CCl_2}$	solvant
C_6H_5	249	23	1689 (F)	1568(TF)	4,41	6,23	$CDCl_3$
					4,05	7,11	$(CD_3)_2CO$
$C_6H_5-C\equiv C$	247	58	1694 (F)	1565(TF)	3,90(d)	6,81	$CDCl_3$
					3,83(d)	6,77	CCl_4
$CCl_2=CCl$	245	30	1696 (F)	1564(TF)	4,27	6,60	CCl_4
$CCl_2=CH$	258	25	1660 (F) et 1702 (F)	1566(TF) et 1630 (F)		7,10 et 7,29	$(CD_3)_2CO$

(a) solutions dans l'alcool à 95°, λ en nm ; à titre de comparaison, pour $CCl_2=CH-CO-Et$: λ_m=241, ε=12.000.
(b) solutions dans CCl_4 (CH_2Cl_2 dans le cas R= C_6H_5), ν en cm^{-1}.
(c) δ en ppm, référence interne TMS ; δ_{CH} : centre du multiplet symétrique.
(d) singulet.

spectres IR et UV confirment la présence des groupements $CO-CH=CCl_2$; dans le cas de R= $C_6H_5-C\equiv C$, la bande de vibration $C\equiv C$, absente sur le spectre IR, a pu être mise en évidence sur le spectre Raman du solide (ν= 2225 cm^{-1})**.

Les études spectroscopiques précédentes ne permettent pas de choisir entre les formules 1 et 2. Une confirmation d'ordre chimique d'une structure du type 2 a pu être obtenue dans le cas de R=C_6H_5 : ce dérivé mène en effet, par oxydation permanganique, à un diacide identifié à un échantillon authentique d'acide α-truxillique préparé à partir de l'acide cinnamique (45). Ce résultat conduit à envisager comme probable la formule stéréochimique suivante



que l'on ne peut toutefois considérer comme indiscutable en raison de la possibilité d'une isomérisation de l'acide truxillique dans les conditions de l'oxydation.

Par contre, les spectres du dimère obtenu dans le cas de R= $CCl_2=CH$ sont incompatibles avec une formule du type 1 ou 2. Le spectre de RMN, relativement complexe (*voir figure*), est très différent des spectres des autres dimères : il comporte deux groupes de signaux situés entre 3,4 et 4,5 ppm et entre 6,2 et 7,3 ppm dont l'intégration permet d'attribuer au composé 5 protons "éthylèniques" et 3 protons "saturés" (au lieu de 4 + 4) ; de plus, on y remarque deux singulets correspondants chacun à un proton, alors que dans les autres cas les protons des deux groupements $CO-CH=CCl_2$ avaient le même déplacement chimique. Le spectre IR est également très différent : quatre bandes fortes dans le domaine des doubles liaisons C=C et C=O, au lieu de deux.

Pour établir la constitution de ce composé, nous avons préparé l'analogue dideutérié, à partir de l'acide deutérioacétique, selon le schéma

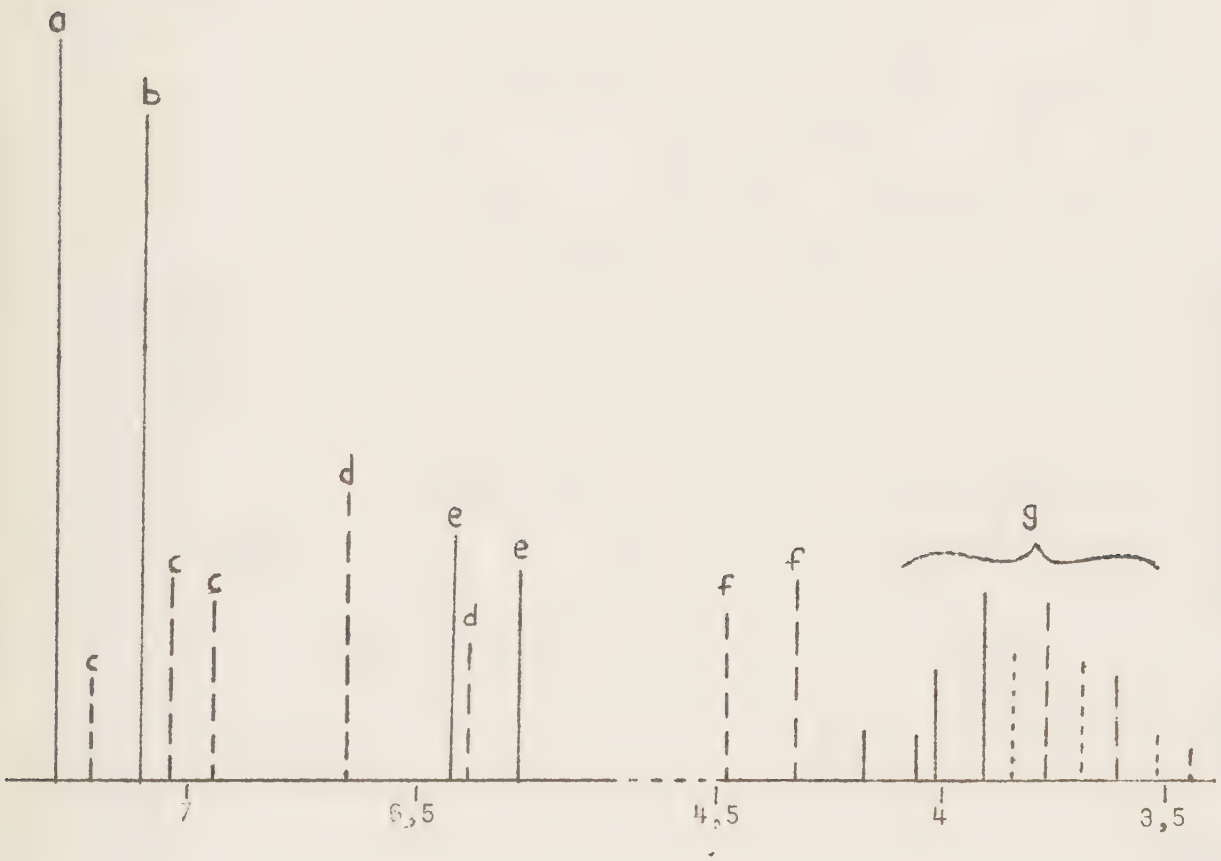
$$CD_3-CO_2D \xrightarrow{SOCl_2} CD_3-COCl \xrightarrow{CH_2=CCl_2} CD_3-CO-CH=CCl_2$$

$$\xrightarrow{CCl_2=CH-CHO} CCl_2=CH-CH=CD-CO-CH=CCl_2 \xrightarrow{h\nu} \text{dimère}$$

Une étude du spectre de RMN nous a montré que

a) ce dimère renferme 4 protons éthyléniques et 2 protons saturés (au

** Spectre déterminé à l'aide d'un spectromètre à laser que nous devons à l'obligeance de la Société CODERG.



SPECTRES RMN

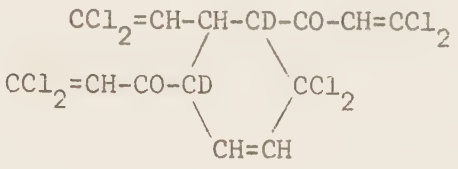
des dimères de CCl_2=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2 et de CCl_2=CH-CH=CD-CH=CCl_2
(solutions dans la deutérioacétone)

——— signaux communs aux deux dimères.

— — — — signaux absents dans le cas du dimère dideutérié.

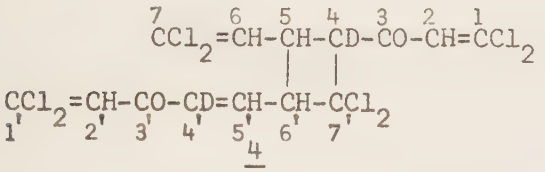
- - - - - - - autres signaux du dimère dideutérié (le doublet correspondant au proton 5' n'est pas représenté: une composante à 7,05 ppm, l'autre se confond avec b).

lieu de 5 + 3 dans le composé non deutérié), c'est-à-dire que les deux atomes de deutérium sont fixés, l'un sur un carbone sp_2, l'autre sur un carbone sp_3. Ce résultat permet d'éliminer l'hypothèse d'une dimérisation par cycloaddition |2 + 4|, d'ailleurs improbable par voie photochimique, qui mènerait à des dimères, tel que 3 par exemple, renfermant 5 protons éthyléniques et un proton saturé.

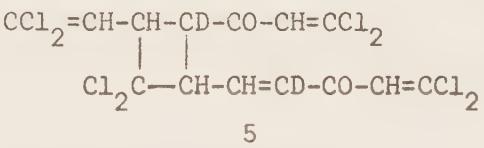


3

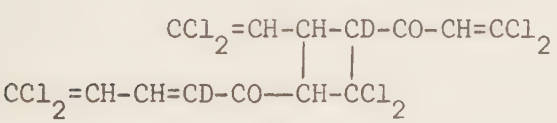
La dimérisation, qui met donc en jeu la liaison CH=CD d'une molécule et l'une des liaisons $CH=CCl_2$ de l'autre, doit conduire à l'un des isomères 4 à 7 (nous avons conservé, pour la commodité de l'exposé, la numérotation de la cétone initiale) :



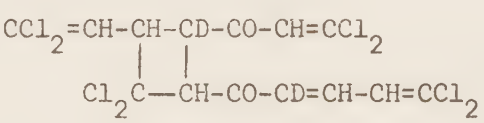
4



5



6



7

b) ce dimère possède (comme l'analogue non deutérié) deux protons éthyléniques différents *non couplés avec d'autres protons*, ce qui permet d'éliminer les formules 6 et 7 qui ne renferment qu'un seul groupement $CO-CH=CCl_2$.

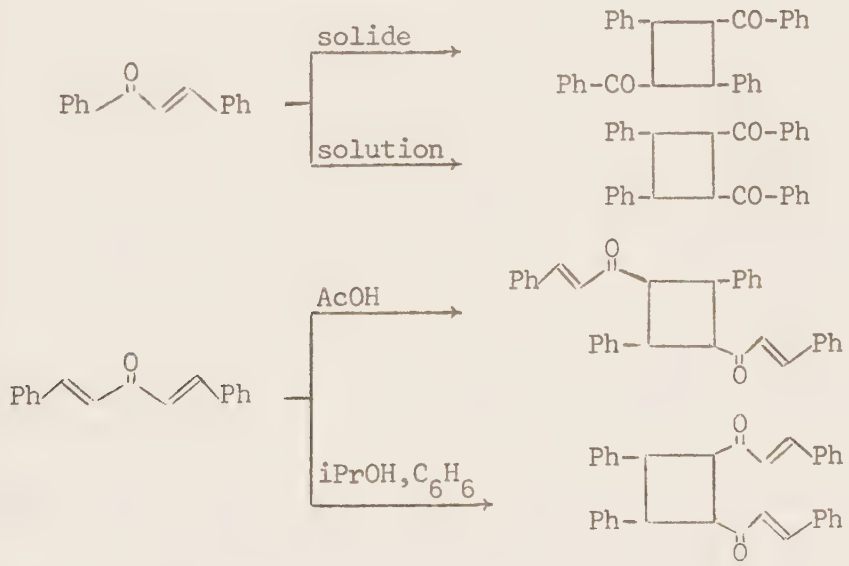
c) enfin, on peut définitivement attribuer au composé la formule 4 étant donnée la présence entre 3,5 et 4,2 ppm de 7 signaux ou groupements de signaux nettement séparés (intervalles de 3,5 à 10 Hz) : le composé 5 devrait en effet, si l'on néglige les couplages H-D, ne donner que 4 signaux dans ce domaine.

Une comparaison des spectres RMN (appareil Varian A-60A) de ce dimère et de son analogue non deutérié, en utilisant différents solvants pour mettre en évidence les superpositions accidentelles de signaux (deutériocétone, C_6D_6, CCl_4 et $(CD_3)_2SO$), confirme la détermination de structure précédente et permet les attributions suivantes *(voir figure)* :

signaux	protons (formule 4; D remplacé par H)
a et b (singulets)	2 et 2'
c (quadruplet*)	5' ($J_{4'-5'}$= 16; $J_{5'-6'}$= 6)**
d (doublet)	4' (J= 16)
e (doublet)	6 (J= 9)
f (doublet)	4 (J= 9)
g (multiplets)	5 et 6'

Remarque sur la formation des dimères précédents. La photodimérisation des composés éthyléniques est l'une des plus anciennes réactions de la photochimie et plusieurs traités récents y consacrent de longs développements (46).

Les cétones α-éthyléniques se dimérisent facilement, la structure du dimère pouvant dépendre de la nature de la phase et, dans le cas des solutions, de la nature du solvant, comme le montrent les exemples suivants de la benzylidène-acétophénone et de la dibenzylidène-acétone (46):



* Une composante de ce quadruplet se confond avec le signal a dans la deutérioacétone; elle s'en distingue sur le spectre des solutions dans C_6D_6 ou $(CD_3)_2SO$.

** Dans le cas du produit deutérié, le proton 5' doit donner un doublet avec J = 6 Hz : on en voit l'une des composantes dans le cas des solutions dans la deutérioacétone et l'autre dans C_6D_6 ; ces composantes ne peuvent être mise en évidence simultanément, en raison d'une superposition de l'une d'entre elles avec respectivement les signaux b et a et elles sont, d'autre part, fortement élargies en raison du couplage H-D (J_{H-D}= 2 Hz dans la cétone de départ).

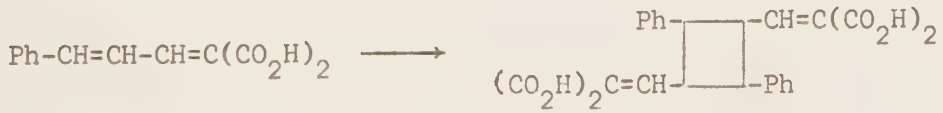
La dimérisation des cétones R-CH=CH-CO-CH=CCl_2, ne constitue donc, lorsque R= C_6H_5, C_6H_5-C≡C ou CCl_2=CCl, qu'une généralisation d'une réaction dont on connait déjà de nombreux exemples. Il reste à expliquer la différence de comportement, *a priori* surprenante, de la cétone pour laquelle R= CCl_2=CH, qui mène, comme on l'a vu, à un dérivé du dichlorocyclobutane. Il s'agit probablement d'une nouvelle illustration du postulat du "contrôle topochimique" développé en 1964 par COHEN et SCHMIDT (47) : lorsqu'une réaction se déroule en phase solide, c'est-à-dire dans un milieu qui limite fortement les mouvements moléculaires, il est nécessaire que dans le cristal les atomes concernés soient suffisamment proches pour que de nouvelles liaisons puissent s'établir. La structure du dimère d'un composé éthylénique dépend donc de la structure cristalline du monomère et l'on a pu ainsi expliquer le comportement des acides *trans*-cinnamiques qui, selon leur structure cristalline, mènent aux acides α-truxilliques ou aux acides β-truxiniques, ou ne se dimérisent pas (45).

Des composés chimiquement analogues, tels que les deux cétones

$$CCl_2=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2$$

et $CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CCl_2$

peuvent donc mener à des dimères de types différents: il suffit d'admettre que dans le réseau cristallin de la première cétone, la disposition est telle que le groupement CCl_2=CH en γ du CO d'une molécule se trouve en vis-à-vis du groupement CH=CH d'une autre molécule. Seule une analyse radiocristallographique permettrait évidemment de vérifier cette hypothèse. Un exemple analogue est fourni par la dimérisation à l'état solide des acides cinnamylidène-malonique et cinnamylidène-acétique (48):



PARTIE EXPERIMENTALE

Photodimérisation des cétones R-CH=CH-CO-CH=CCl_2.

La cétone (quelques g.), étalée en couche mince dans une boîte de Pétri recouverte d'une pellicule de cellophane, est exposée à la lumière du jour ; on agite plusieurs fois par jour et on pulvérise éventuellement de temps en temps, à l'aide d'un agitateur, les agglomérats qui peuvent se former. Comme nous l'avons déjà signalé, il faut, dans le cas de R = C_6H_5-C≡C, CCl_2=CH et CCl_2=CCl, éviter, pendant les premiers jours de l'opération, une exposition à la lumière solaire directe qui provoquerait un net brunissement (R = C_6H_5-C≡C), une liquéfaction (CCl_2=CH) ou un ramolissement (CCl_2=CCl) du produit.

Le nombre de jours d'irradiation indiqué ci-après correspond en fait à la durée totale, nuits comprises, de l'opération (expériences effectuées en mars-avril). Les photodimères sont purifiés par recristallisation ; leur constitution a été discutée dans la partie théorique ; leurs caractéristiques spectroscopiques ont été rassemblées dans le tableau II.

1°) Dimérisation de C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CCl_2.

Transformation en un solide blanc, après une irradiation de 2 jours. Rdt à partir de 3 g. de cétone et après recristallisation dans 50 cm^3 de CCl_4 : 2,57 g (86 %), aiguilles blanches F = 187,5-188°.

Analyse : $C_{22}H_{16}Cl_4O_2$: calc. % : Cl 31,28
tr. : 31,21

Oxydation du dimère en acide α-truxillique :

A une suspension de 2 g de dimère, obtenue en ajoutant 50 cm^3 d'eau à sa solution dans 50 cm^3 de dioxanne, on ajoute, sous bonne agitation et en maintenant la température vers 25°, 4,5 g de $KMnO_4$ en cristaux. Après 30 mn d'agitation, on alcalinise le mélange par 10 cm^3 de KOH N et filtre le précipité qu'on lave avec 25 cm^3 d'eau. Le filtrat est concentré au 1/3 par évaporation, extrait à l'éther, puis acidifié par HCl ; on obtient 0,25 g d'acide brut blanc-jaunâtre qu'on purifie par lavage avec 3 cm^3 d'éther. Rdt : 0,117 g (9 %), solide blanc, F = 281-285° ; après recristallisation dans 2 cm^3 d'acide acétique : F = 285-287°.

2°) Dimérisation de C_6H_5-C≡C-CH=CH-CO-CH=CCl_2.

Transformation en un solide jaune ocre après 7 jours d'irradiation. Rdt à partir de 3 g de cétone et après recristallisation dans 27 cm^3 de méthanol : 1,64 g (55 %), aiguilles blanc légèrement brunâtre, F = 109,5-111° ; après une

deuxième recristallisation F = 110,5-111°5. Un produit rigoureusement blanc, de même point de fusion, peut être obtenu par une recristallisation dans un grand volume d'éther de pétrole (110 cm^3/g).

Analyse : $C_{26}H_{16}Cl_4O_2$; calc. % : Cl 28,28
tr. : 28,04

3°) Dimérisation de CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CCl_2.

Transformation en un solide jaune pâle après une irradiation de 4 jours. Rdt à partir de 1 g de cétone et après recristallisation dans 9 cm^3 de méthanol : 0,79 g (79 %), cristaux compacts, blanc légèrement jaunâtre F = 114,5-115°5. Après nouvelle recristallisation, cristaux blancs F = 115-115°75.

Analyse : $C_{14}H_6Cl_{10}O_2$; calc. % : Cl 63,28
tr. : 63,09

4°) Dimérisation de CCl_2=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2.

Transformation en un solide orange après une irradiation de 5 jours. Le dimère obtenu à partir de 4 g de cétone est chauffé au reflux avec 140 cm^3 d'hexane : après séparation par décantation d'une huile brune insoluble, on obtient par refroidissement 1,90 g (47,5 %) de cristaux blanc-jaunâtre F = 85-89°. F après recristallisation dans 75 cm^3 d'hexane : 88-90°, solide blanc, 1,35 g.

Analyse : $C_{14}H_8Cl_8O_2$; calc. % : Cl 57,72
tr. : 57,47

RESUME

Notre travail apporte une contribution à l'étude de la synthèse et des propriétés d'un nouveau type de cétones : les cétones polyinsaturées conjuguées renfermant un groupement CCl_2=CH-CO ou CCl_2=CCl-CO et en particulier les diénones-3, triénones-3 et diénynones-3 suivantes (X = H ou Cl ; R = H ou CH_3) :

CCl_2=CX-CO-CH=CCl_2

CCl_2=CX-CO-CR=CH-C_6H_5

CCl_2=CX-CO-CR=CH-CX=CCl_2

CCl_2=CH-CO-CH=CH-CH=CH-C_6H_5

CCl_2=CH-CO-CH=CH-C≡C-C_6H_5

Ces cétones et leurs dérivés sont susceptibles de constituer une matière première intéressante pour la synthèse organique. Leur étude nous a conduit, en particulier,

1°) à décrire plusieurs méthodes de synthèse de composés pour la plupart encore inconnus :

a) β-cétoesters γ-éthyléniques polychlorés :

CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2Et

CCl_2=CCl-CO-CH_2-CO_2Et

et CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH_2-CO_2Et

b) énones polyhalogénées :

CCl_2=CCl-CO-CH_3

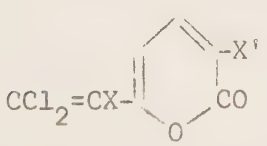
CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH_3

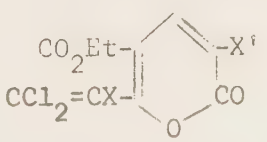
CCl_2=CH-CH=CH-CH=CH-CO-C_6H_5

CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CH-CH=CCl_2

CCl_2=CCl-CH=CH-CO-CH=CH-CCl=CCl_2

c) halogénovinyl α-pyrones (X et X' = H ou Cl) :





2°) à faire une étude approfondie de la transposition allylique des systèmes diéniques polyhalogénés CCl_2=CX-CHA-CH=CCl_2 (X = Cl ou H ; A = Cl, Br, OH ou OMe).

Nous avons pu en particulier montrer

a) que la protonation des alcools renfermant un groupement $CHOH-CH=CCl_2$ conduit à un chlorure d'acide et que les polyénones-3 que nous avons préparées permettent d'accéder aux acides polyinsaturés $CCl_2=CX-(CH=CH)_n-CO_2H$ (n = 1 ou 2).

b) qu'il existe pour le pentachloropentadiène $CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2$, à température ordinaire ou supérieure, un véritable équilibre de tautomérie, le mélange renfermant à l'équilibre 28 % environ de $CCl_3-CH=CH-CH=CCl_2$.

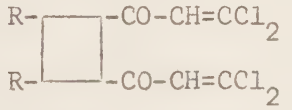
c) que le chauffage de $CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2$ conduit à un mélange en équilibre de plusieurs tautomères et en particulier de $CClBr=CH-CHCl-CH=CCl_2$.

d) que l'action du brome puis de H_2SO_4 sur les pentahalogénopentadiènes permet, grâce à deux transpositions successives, de préparer les acides

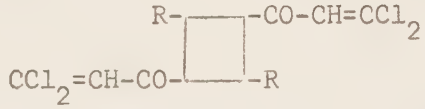
$$CCl_3-CHBr-CH=CH-CO_2H$$

et $CCl_2Br-CHBr-CH=CH-CO_2H$

3°) à étudier la photodimérisation de quelques pentadiénones-3 et heptatriénones-3 polychlorées qui mène selon le cas aux dimères

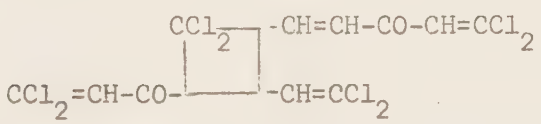


ou



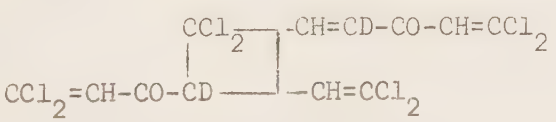
(cas de R = C_6H_5, $CCl=CCl_2$ et $C_6H_5-C\equiv C$)

et



(cas de $CCl_2=CH-CH=CH-CO-CH=CCl_2$).

La structure de ce dernier dimère a pu être établie grâce à une étude spectroscopique de l'analogue dideutérié



résultant de la dimérisation de la cétone

$$CCl_2=CH-CH=CD-CO-CH=CCl_2.$$

- BIBLIOGRAPHIE -

(1) E. et M. LEVAS, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 1598.

(2) A. ROEDIG et H.J. BECKER, *Ber.*, 1956, 89, 1726.

(3) F. POCHAT, A. LE COQ et E. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, C, 262, 135. F. POCHAT et E. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, C, 268, 100 ; 1969, C, 268, 283 ; 1971, C, 273, 382.

(4) I. HEILBRON, E.R.H. JONES et M. JULIA, *J. chem. Soc.*, 1949, p. 1430 ; M. JULIA, *Ann. chim.*, 1950, p. 635.

(5) M. et E. LEVAS, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 1800.

(6) A. LE COQ, M. et E. LEVAS, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 2134.

(7) E. et M. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1952, 235, 61.

(8) M. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, C, 270, 1524.

(9) A.T. NIELSEN et W.J. HOULIHAN, *The Aldol Condensation, Organic Reactions*, vol. 16, 1968, p. 1, J. WILEY éditeur.

(10) M. STOLL et A. ROUVE, *Helv. chim. Acta*, 1937, 20, 525 ; D.J. BAISTED et J.S. WHITEHURST, *J. chem. Soc.*, 1961, p. 4089 ; P. WIELAND et K. MIESCHER, *Helv. chim. Acta*, 1950, 33, 2215.

(11) E. et M. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1950, 230, 1669.

(12) M. JULIA et J. BULLOT, *C.R. Acad. Sci.*, 1958, 246, 3648 ; 1958, 247, 474 ; *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 1689 et 1828 ; 1960, p. 23.

(13) L.I. ZAKHARKIN et L.P. SOROKINA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R, Otdel khim. Nauk*, 1958, p. 1445 ; 1964, p. 73.

(14) M. LE CORRE et E. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1965, 260, 3414 ;M. LE CORRE, *Ann. chim.*, 1968, 3, p. 193.

(15) C. RAULET et E. LEVAS, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 2598 ; *C.R. Acad. Sci.*, 1970, C, 270, 1467.

(16) L.M. JACKMANN, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy in organic chemistry*, 2ème édition, Pergamon Press, Oxford, 1969, p. 192.

(17) R.S. RASMUSSEN et R.R. BRATTAIN, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, 71, 1073 ; I.M. HUNSBERGER, R. KETCHAM et H.S. GUTOVSKY, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, 74, 4839 ; N.J. LEONARD, H.S. GUTOVSKY, W.J. MIDDLETON et E.M. PETERSEN, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, 74, 4070.

(18) *Organic syntheses*, coll. vol. 1, p. 10 et 237.

(19) A.N. NESMEYANOV, O.A. REUTOV et A.S. GUDKOVA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel khim. Nauk*, 1961, p. 260.

(20) A.N. AKOPYAN, A.M. SAAKYAN et E.A. DZHAVADYAN, *Zh. obshch. Khim.*, 1963, 33, 2965.

(21) W.M. WAGNER, L. VRIESMAN, H. KLOOSTERZIEL et A.F. BICKEL, *Rec. Trav. chim.*, 1963, 82, 517.

(22) A. ROEDIG et S. SCHODEL, *Ber.*, 1958, 91, 320.

(23) J. STANEK et M. HOLUB, *Chem. Listy* , 1953, 47, 404 ; *Chem. Abstr.*, 1955, 49, 232.

(24) G. BRAM et M. VILKAS, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 945.

(25) W. BORSCHE et M. LEWINSOHN, *Ber.*, 1933, 66, 1792.

(26) F. SERRATOSA et E. SOLE, *Anales Real Soc. Espan.*, 1966, B, 62, p. 431.

(27) H. MUXFELD, G. GRETHE, K. UHLIG et H. ZEUGNER, *Ber.*, 1963, 96, 2943.

(28) E.R.H. JONES et B.C.L. WEEDON, *J. chem. Soc.*, 1946, p. 937.

(29) A.N. NESMEYANOV, R.Kh. FREIDLINA et L.I. ZAKHARKIN, *Quat. Rev.G.B.*, 1956, 10, 330.

(30) A. LE COQ et E. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, C, 262, 574.

(31) A. LE COQ, *Ann. chim.*, 1968, 3, 517.

(32) A.N. NESMEYANOV, R.K. FREIDLINA et L.I. ZAKHARKIN, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1954, 99, 781.

(33) L.I. ZAKHARKIN, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1956, p. 313.

(34) C. RAULET et M. LEVAS, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 2147.

(35) M. JULIA et J. BULLOT, *C.R. Acad. Sci.*, 1958, 246, 3648 ; *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 1828.

(36) M. JULIA et J. BULLOT, *C.R. Acad. Sci.*, 1958, 247, 474 ; *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 1689 ; 1960, p. 23.

(37) M. JULIA et J.M. SURZUR, *Bull. Soc. chim.*, 1956, p. 1626.

(38) M. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, C, 270, 1524.

(39) C. PREVOST et F. BIDON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1408 ; P. MIGINIAC, *Ann. Chim.*, 1962, 7, 445.

(40) D.B. DENNEY et S. T. ROSS, *J. org. Chem.*, 1962, 27, 998.

(41) F.G. FISCHER et K. LOWENBERG, *Ber.*, 1933, 66, 669.

(42) A.G. ANDERSON et SHIH YI WANG, *J. org. Chem.*, 1954, 19, 277.

(43) M. JULIA et J. BOUCHAUDON, *C.R. Acad. Sci.*, 1961, 253, 1111.

(44) L.I. ZAKHARKIN et L.P. SOROKINA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk*, 1960, p. 1583.

(45) M.D. COHEN, G.M.J. SCHMIDT et F.I. SONNTAG, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 2000.

(46) voir par exemple : R.O. KAN, *Organic Photochemistry*, Mc Graw-Hill,New-York, 1966; O.L. CHAPMAN, *Organic Photochemistry*, Dekker, New-York, 1969, T.2 ; A. SCHÖNBERG, *Preparative Organic Photochemistry, 2ème édition*, Springer-Verlag, 1966.

(47) M.D. COHEN et G.M.J. SCHMIDT, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1996.

(48) RIIBER, *Ber.*, 1902,35, 2411 ; RIIBER, HENSEL et SIMON, *Ber.*, 1913,46,335.

VU
Le Président de la Thèse

E. LEVAS

VU
Le Directeur de Thèse

E. LEVAS

Vu et approuvé
Rennes, le 19 MAI 1972
Le Directeur de l'U.E.R.
de Structure et Propriétés de la Matière

D. GRANDJEAN

Vu et Permis d'imprimer N° 102 A
Rennes, le 20 JUIN 1972

Le Président de l'Université de Rennes

C. CHAMPAUD